N° d'ordre :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Francis PIERSON
Ingénieur E.S.C.O.M.

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA VISCOSITÉ
ET DE LA RELAXATION DES POLYMÈRES FONDUS

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 30 Janvier 1968 devant la Commission d'Examen :

MM.	H. BENOIT	Président
	H. SAUCIER	Examinateur
	R. CERF	»
	A.J. KOVACS	»
	J. THEPOT	Invité

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547012_0011

N° d'ordre :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Francis PIERSON
Ingénieur E.S.C.O.M.

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA VISCOSITÉ
ET DE LA RELAXATION DES POLYMÈRES FONDUS

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Soutenues le Janvier 1968 devant la Commission d'Examen :

MM.	H. BENOIT	Président
	H. SAUCIER	Examinateur
	R. CERF	»
	A.J. KOVACS	»
	J. THEPOT	Invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN

Doyens Honoraires : A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, G. MILLOT

Professeurs Honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, H. GAULT, Melle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ , L. NEEL, Ch. SADRON, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.

Maître de Conférences Honoraire : R. WEIL.

Professeurs :

H.J. MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
A. ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
P. LACROUTE	T.	Astronomie
H. FORESTIER	T.	Chimie générale
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A. MAILLARD	T.	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L. SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides
J. BYE	T.	Chimie Physique
R. LOMBARD	T.	Chimie organique
Mlle M. PEREY	T.	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	T.	Biologie générale
H. BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER	T.	Physique générale et physique corpusculaire
G. MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER	T.	Chimie minérale
Mlle A. GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S. NIKITINE	T.	Physique générale
F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B. WURTZ	T.T.P.	Chimie biologique
J. BRENET	T.	Electrochimie
G. OURISSON	T.T.P.	Chimie
A. COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF	T.	Physique générale
J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLAND	T.	Physique
J.P. LONCHAMP	T.T.P.	Physique
A. DELUZARCHE	T.T.TP.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie Physique
R. ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A. ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L. HIRTH	T.	Microbiologie

A. SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J. COGNE	T.T.P.	Géologie
A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	T.T.P.	Physique
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL	T.	Chimie biologique
J. PARROD	T.T.P.	Chimie
R. WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D. MAGNAC	T.T.P.	Physique
M. DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P. ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D. BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la Physique
M. ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
E. DANIEL	T.	Physique expérimentale
P. CHEVALLIER	T.	Physique
J. GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P. CARTIER	T.	Mathématiques MPC
G. REEB	T.	Topologie
F. NORGUET	T.	Analyse supérieure
R. CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J. WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M. BRINI	P.S.C.	Chimie
G. PERNY	P.S.C.	Physique
R. BARO	P.S.C.	Physique
H. DURANTON	P.S.C.	Botanique
R. WEISS	T.T.P.	Chimie
P. FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J. LERAY	P.S.C.	Physique
J.P. SCHWING	P.S.C.	Chimie
M. SIESKIND	P.S.C.	Physique
G. MONSONEGO	P.S.C.	Physique mathématique
P. GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C. WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymères Industriels
P.A. MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G. WEILL	P.S.C.	Physique
J.M. BLOCH	T.	Chimie
A. CLAUSS	P.S.C.	Chimie
E. FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie
J. LUCAS	P.S.C.	Géologie
G. GLAESER	T.	Mathématiques
J.J. THIEBOLD	P.S.C.	Biologie animale

Professeurs Associés :

S.R. DE GROOT	Physique
K. VESELY	Physicochimie macromoléculaire
R. MARCHESSAULT	Physicochimie macromoléculaire
G. LUMER	Mathématiques
R. MORIARTY	Chimie organique
J. AUSLANDER	Physique corpusculaire

Maîtres de Conférences :

H. DANAN	Physique
Mme WINTER Ch.	Physique
J.P. EBERHART	Minéralogie
Mme D. GAGNIANT	Chimie
X. FERNIQUE	Mathématiques
J. STREITH	Chimie
J.H. WEIL	Chimie biologique
F. GAUTIER	Physique propédeutique
G. SUTTER	Physique électronique
D. FOATA	Mathématiques
J.L. VERDIER	Mathématiques
J.M. LEHN	Chimie
Cl. ROBERT	Physique
Mr. LACROUTE	Biologie végétale
M. GOUNOT	Botanique
J. PRADINES	Mathématiques
A. GIRARDIE	Biologie animale
F. BECKER	Physique mathématique
J. DEHAND	Chimie minérale
Cl. GODBILLON	Mathématiques
M. KAROUBI	Mathématiques
A. MIGNOT	Mathématiques appliquées

Maîtres de Conférences associés :

V. AVANISSIAN	Mathématiques
R.A. MASSY-WESTROPP	Chimie organique
Ch. JEFFORD	Chimie organique

Secrétaire : G. SAINT-PE

A mes parents,

A ma femme,
A mes enfants.

En témoignage de vive affection.

A Monsieur le Professeur Henri BENOIT

Directeur du Centre de Recherches

sur les Macromolécules

A Monsieur André J. KOVACS

Directeur de Recherches

au C.N.R.S.

Hommage respectueux et reconnaissant.

Ce travail a été réalisé au Centre de Recherches sur les Macromolécules à Strasbourg, dont Monsieur le Professeur Ch.SADRON était le Directeur lors de mon arrivée. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma respectueuse gratitude pour le chaleureux accueil qu'il m'y a réservé.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur H. BENOIT, Directeur du C.R.M., dont le bienveillant intérêt ne s'est jamais démenti au cours de cette étude.

Monsieur A.J. KOVACS, Directeur de Recherches au C.N.R.S. a dirigé l'ensemble de ces travaux. Je tiens à lui exprimer mes sentiments de très vive gratitude pour ses judicieux conseils et les nombreuses discussions que nous avons eues, qui ont permis de mener cette étude à son terme.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur H. SAUCIER et Monsieur le Professeur R. CERF d'avoir bien voulu me faire l'honneur d'examiner cette thèse.

Je remercie également Monsieur J. THEPOT, Président Directeur Général de la Société PLASTUGIL pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et l'honneur qu'il me fait de bien vouloir faire partie de ce jury.

Ces recherches ont bénéficié de l'appui matériel de la Société UGINE-KUHLMANN. J'adresse mes remerciements les plus vifs à la Direction Générale et en particulier à Monsieur LAMBERTON, ancien Directeur des Services Centraux de Recherches de la Société d'Electrochimie d'UGINE et Monsieur R. CASTRO, Directeur des Relations Scientifiques de la Société UGINE-KUHLMANN. Monsieur C. LONG Administrateur Directeur Général de la S.E.T.A.R.A.M. a suivi avec attention l'évolution de mon travail. Je tiens beaucoup à l'en remercier.

C'est pour moi un réel plaisir et un devoir d'exprimer ma reconnaissance à Monsieur H. de LACHEISSERIE pour l'aide continuelle qu'il n'a cessé de m'apporter pendant toute la durée de ma thèse.

Je remercie également Monsieur G. ROUBEIX, Directeur de la Société UGILOR ainsi que Monsieur C. DARCAS, Chef du Laboratoire de cette Société, pour leurs précieux conseils et les encouragements qu'ils m'ont prodigués depuis plusieurs années.

Je voudrais associer enfin dans une même pensée amicale tous ceux; Chercheurs et Techniciens du C.R.M. qui ont contribué à cette thèse ; qu'il me soit permis de remercier tout particulièrement Monsieur J.P. GABEL pour son aide technique constante et la réalisation des courbes et schémas qui illustrent ce travail.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION. 1

Chapitre 1. TECHNIQUES EXPERIMENTALES. APPAREILLAGE et MATERIAUX.

1.1. Cisaillement entre cône et plan. 6
1.1.1. Gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ 8
1.1.2. Contrainte de cisaillement σ 9
1.1.3. Viscosité de cisaillement η 10
1.1.4. Relaxation de la contrainte de cisaillement 10

1.2. Description du microconsistomètre. Enregistrement des contraintes de cisaillement 11
1.2.1. Bloc viscosimétrique. Enregistrement des contraintes de cisaillement 12
1.2.1.1. Description du bloc viscosimétrique 12
1.2.1.2. Système d'enregistrement 13
1.2.1.3. Etalonnage 15
1.2.2. Entraînement de la cuve 18
1.2.3. Thermorégulation 20
1.2.4. Dégagement de chaleur en cisaillement 22

1.3. Matériaux 26
1.3.1. Fractions de Polystyrène 26
1.3.1.1. Polystyrène actactique linéaire 26
1.3.1.2. Chaînes branchées 28
1.3.2. Polyoxyéthylène 29

PREMIERE PARTIE

COMPORTEMENT VISCOELASTIQUE du POLYSTYRENE FONDU. 32

Chapitre 2. ECOULEMENT NEWTONIEN du POLYSTYRENE LINEAIRE 34

2.1. Variations de la viscosité newtonienne en fonction de la température et de la longueur des chaînes 35
2.1.1. Variations thermiques de η_o 35
2.1.2. Méthodes de détermination des paramètres contrôlant la mobilité des chaînes 40
2.1.3. Influence de la longueur des chaînes 46
2.1.4. Corrélation entre la mobilité et la transition vitreuse 57
2.1.5. Corrélation entre la mobilité et le volume 61
2.1.6. Conclusions 68
Viscosité du styrène monomère 70

Pages

Chapitre 3. RELAXATION en REGIME LINEAIRE. 73

3.1. Variations thermiques des temps de relaxation τ_m 75
3.2. Analyse des variations thermiques de τ_m 77
3.3. Variations de τ_m avec la longueur des chaînes 83
3.4. Variations du module de cisaillement G 86

Chapitre 4. ECOULEMENT NON-NEWTONIEN.

4.1. Viscosité 88
4.1.1. Variations de l'écart non-newtonien en fonction de la contrainte 89
4.1.2. Variations de η / η_o en fonction de la longueur des chaînes 91
4.2. Relaxation 96

Chapitre 5. ECOULEMENT des POLYSTYRENES BRANCHES.

5.1. Polystyrène en "peigne" 104
5.1.1. Viscosité newtonienne 104
5.1.2. Comportement non-linéaire 108
5.2. Polystyrène en "étoile".

DEUXIEME PARTIE

COMPORTEMENT VISCOELASTIQUE DU POLYOXYETHYLENE FONDU 114

Chapitre 6 VISCOSITE NEWTONIENNE DES FRACTIONS DE POLYOXYETHYLENE 116

6.1. Variations thermiques de la viscosité η_o 116
6.2. Variations de η_o avec la longueur des chaînes 119

CONCLUSION 123

ANNEXES 127

LISTE DES SYMBOLES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

INTRODUCTION

Les propriétés rhéologiques des matériaux sont essentiellement des propriétés macroscopiques dont la description formelle fait abstraction de la nature discontinue de la matière qui se manifeste à l'échelle moléculaire.

En considérant dans un milieu continu deux points matériels infiniment voisins, définis par leurs coordonnées géométriques, la déformation γ du milieu est exprimée par le changement de la position relative de ces deux points. Lorsque la déformation varie de façon permanente, le matériau est soumis à un écoulement caractérisé par la vitesse de déformation $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$.

Par ailleurs, la déformation d'un milieu continu s'accompagne généralement d'une modification de l'état de contrainte d'un volume élémentaire, les forces de masse (gravité et inertie) étant le plus souvent négligeables devant les forces de surface qui s'exercent entre deux plans infiniment voisins. L'orientation de la force résultante df pouvant être quelconque par rapport à la surface ds, la contrainte $\sigma = df/ds$ qui en résulte se décompose en une contrainte tangentielle (ou contrainte de cisaillement) et une contrainte normale (contrainte de traction ou de compression).

La grandeur de ces composantes est reliée à celles de la déformation γ ou de la vitesse de déformation $\dot{\gamma}$ selon une équation rhéologique d'état caractérisant le matériau.

Les propriétés mécaniques des corps réels montrent qu'une telle équation peut être obtenue - dans certaines limites - par la superposition des propriétés de matériaux idéals dont la déformation, ou sa vitesse, est liée par une relation simple à la contrainte:

- le comportement d'un solide élastique idéal (solide de HOOKE) est décrit par une relation de proportionnalité entre la contrainte

de cisaillement σ et la déformation γ :

$$\sigma = G\gamma \qquad (1)$$

où G est le module de cisaillement.

- le comportement d'un <u>liquide visqueux idéal</u> (liquide de NEWTON) est décrit par une relation de proportionnalité entre la contrainte σ et la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ qui est proportionnelle au <u>gradient de vitesse</u>; s'il s'agit d'un cisaillement simple:

$$\sigma = \eta_o \dot{\gamma} \qquad (2)$$

où η_o est la viscosité newtonienne de cisaillement
et $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$.

La distinction entre le corps solide parfaitement élastique et le liquide parfaitement visqueux est en fait d'ordre théorique, l'élasticité d'un liquide étant le plus souvent masquée par sa fluidité[1], bien que l'écoulement fasse intervenir une déformation élastique.

La superposition de ces deux propriétés (rigidité et fluidité) opposées, est réalisée dans le modèle du <u>corps viscoélastique</u> de MAXWELL pour lequel la déformation γ produite par une contrainte σ résulte de la superposition d'une composante élastique γ_1 et d'une composante visqueuse γ_2 :

$$\gamma(t) = \gamma_1(t) + \gamma_2(t)$$

soit encore :
$$\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_1(t) + \dot{\gamma}_2(t) \qquad (3a)$$

En substituant les expressions de $\dot{\gamma}_1$ et $\dot{\gamma}_2$ déduites des relations (1) et (2) et en supposant η_o et G indépendants de $\dot{\gamma}$ (domaine linéaire) soient:

(cf.éq.1) $$\dot{\gamma}_1 = d\gamma_1/dt = (1/G).\, d\sigma/dt$$

(cf.éq.2) $$\dot{\gamma}_2 = d\gamma_2/dt = \sigma/\eta_o$$

on obtient :

$$d\gamma/dt = (1/\eta)\sigma + (1/G).d\sigma/dt \qquad (3b)$$

qui est l'équation différentielle générale du corps de MAXWELL.

Cette équation admet 2 solutions particulières qui correspondent à 2 types d'expériences caractéristiques simples: le fluage si la contrainte σ est maintenue constante, la relaxation si la déformation γ est maintenue constante (ou $\dot{\gamma} = o$). Dans ces conditions, en intégrant l'équation (3), on obtient :

pour le fluage : $$\gamma(t) = \sigma_o/G + \sigma_o t/\eta_o \qquad (4a)$$

cette relation exprimant la superposition de la déformation élastique, et de l'écoulement visqueux permanent.

pour la relaxation de la contrainte, on obtient en maintenant γ constant (*)

$$\sigma(t) = \sigma_o.\exp(-t/\tau) \qquad (4b)$$

σ_o étant la valeur initiale de la contrainte et :

$$\tau = \eta_o/G \qquad (5)$$

le temps de relaxation caractéristique qui dépend à la fois du module G et la viscosité η_o.

En fait, le comportement en relaxation d'un corps réel correspond le plus souvent à un modèle mécanique plus complexe dans lequel - par exemple - plusieurs éléments de MAXWELL sont disposés en parallèle. Chaque élément i contribue à la relaxation selon son temps de relaxation $\tau_i = \eta_i/G_i$ et l'on a ainsi d'une manière générale pour n éléments :

$$\sigma(t) = \sum_{i=1}^{n} \sigma_i(o).\exp(-t/\tau_i) \qquad (6a)$$

Si le comportement est linéaire (η_i indépendant de $\dot{\gamma}$), on peut écrire :

$$\sigma(t) = \dot{\gamma} \sum_{i=1}^{n} \tau_i.G_i.\exp(-t/\tau_i) \qquad (6b)$$

(*) On retrouvera dans l'annexe AI cette équation (4b) que nous avons utilisée pour corriger les courbes de relaxation enregistrées.

Dans le cas d'un nombre infini d'éléments de MAXWELL, on peut écrire[2] :

$$\sigma(t) = \dot{\gamma} \int_0^\infty G(\tau).\exp(-t/\tau).d\tau \qquad (6c)$$

où $G(\tau)$ représente la contribution (*) à la rigidité des éléments dont le temps de relaxation est compris entre τ et $\tau + d\tau$

L'importance des études rhéologiques est double. D'une part elles permettent de caractériser la déformation des matériaux soumis à des contraintes complexes variant dans le temps et dans l'espace, d'autre part, elles permettent d'interpréter la grandeur et la variation de paramètres caractéristiques en les reliant à la structure et aux interactions moléculaires, bien que l'analyse formelle du caractère élastique ou visqueux soit fondée sur la continuité du milieu matériel[3].

Dans un liquide au repos, la configuration des unités structurales est définie par l'équilibre statistique entre les forces de dispersion qui résultent de l'agitation thermique et les forces d'attraction (cohésion) qui s'exercent entre les molécules. Sous l'influence d'un champ de forces extérieures, la position et l'orientation des unités structurales se trouvent plus ou moins modifiées, la nouvelle configuration se reflètant, en particulier, sur les propriétés mécaniques du corps[1].

Si le temps d'application des forces extérieures est du même ordre de grandeur que celui de l'établissement du nouvel équilibre structural, ou de celui du retour à l'équilibre initial après suppression de la contrainte, il est clair que les variations des paramètres viscoélastiques reflèteront plus ou moins directement

---

(*) En normant cette contribution de sorte à avoir $\int_0^\infty \frac{G(\tau)}{G_o} d\tau = 1$ on obtient une fonction de distribution $H(\tau)$ couramment appelée spectre des temps de relaxation[2].

les changements de configuration moléculaire qui contribuent à la déformation.

Dans cette perspective cinétique générale, nous tenterons, par l'étude des variations thermiques de la viscosité η et de la relaxation en cisaillement simple, de mettre en évidence les paramètres principaux qui contrôlent le réarrangement des configurations dans le cas particulier des polymères fondus. Les différents paramètres pouvant intervenir dans l'expression de η ou de τ sont évidemment de plusieurs ordres : soit des variables intensives telles que la pression P et la température T, soit des grandeurs caractéristiques de la chaîne macromoléculaire (Masse moléculaire M et configuration du squelette) et de son état de contrainte σ ou de déformation γ.

On peut donc écrire d'une manière générale :

$$\text{ou } \frac{\eta}{\tau} = F\ (T, P, M, \text{configuration}, \ \ldots)$$

A partir de constatations expérimentales, il a été suggéré depuis plusieurs dizaines d'années (EWELL[6]) que η (ou τ) doit dépendre essentiellement de 2 facteurs indépendants, un facteur de structure φ_1 déterminé principalement par le nombre d'atomes du squelette macromoléculaire, et d'un facteur de friction φ_2 qui dépend de la température, de la pression ou plus généralement du volume spécifique (ou de la densité). Dans ce cas, la relation générale précédente devrait se réduire à

$$\text{ou } \frac{\eta}{\tau} = \varphi_1\ (M).\ \varphi_2\ (v) \qquad (7)$$

Dans ce qui suit, nous avons tenté de préciser cette relation pour un certain nombre de polymères fondus, et d'étendre sa validité pour les déformations relativement importantes où le comportement de l'échantillon n'est plus linéaire.

CHAPITRE 1

TECHNIQUES EXPERIMENTALES - APPAREILLAGE ET MATERIAUX

1.1. Cisaillement simple entre cône et plan

Notre étude ayant été réalisée exclusivement en cisaillement simple entre cône et plan, nous ne considérerons, dans le rappel des expressions mathématiques des différents paramètres de l'écoulement (contrainte σ et déformation γ) que les composantes scalaires de ces grandeurs.

La mesure de la viscosité newtonienne η_o définie par

$$\eta_o = \lim_{\dot{\gamma} \to 0} (\sigma / \dot{\gamma}) \qquad (8)$$

impose la réalisation de faibles vitesses de déformation de cisaillement (ou "gradient de vitesse"):

$$\dot{\gamma} = d\gamma / dt$$

qui sont aisément obtenues avec la géométrie cône-plan ($\dot{\gamma}_{min} \simeq 10^{-4}$ sec^{-1}). Ces conditions expérimentales permettent l'étude du <u>comportement linéaire</u> , ($\eta = \eta_o$ quel que soit $\dot{\gamma}$) qui ne peut être observé qu'au-dessous d'une valeur critique de au-delà de laquelle le rapport de la contrainte σ au gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ (cf.éq.2) ne peut plus être considéré comme une constante indépendante de $\dot{\gamma}$ (2).

Au <u>comportement non-linéaire</u> correspond une nouvelle relation

$$\sigma = \eta (\dot{\gamma}).\dot{\gamma} \qquad (9)$$

dans laquelle $\eta (\dot{\gamma})$ est une fonction de $\dot{\gamma}$.

Malgré l'intérêt de la géométrie cône-plan dans l'étude du comportement linéaire en régime laminaire (faibles valeurs de $\dot{\gamma}$), l'apparition du régime turbulent (caractérisé par une valeur critique du nombre de Reynolds (*)) limite cependant le domaine de gradients de vitesse réalisables dans ce cas, à $\gamma \simeq 10^2$ sec^{-1}, ne permettant pas une étude complète du comportement rhéologique.

Les expressions de la contrainte de cisaillement σ et du gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ entre cône et plan sont déduites des équations hydrodynamiques de l'écoulement du fluide en régime permanent. Cette analyse est rapportée de façon complète par différents auteurs[3,7,10,11] et nous n'en rappellerons que les résultats essentiels dont la connaissance est indispensable pour l'utilisation pratique du "microconsistomètre".

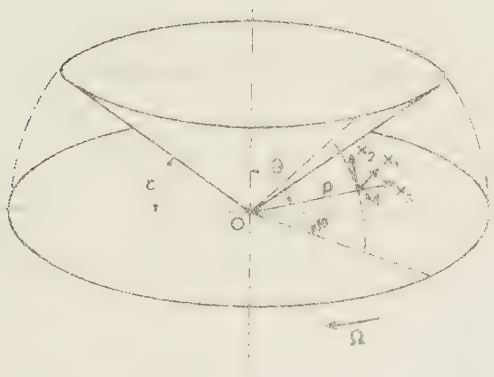


Figure 1

Considérons en coordonnées sphériques, un point M défini par un élément de volume $dv = d\rho \; d\theta \; d\psi$ (fig. 1) du fluide compris entre le plan de la cuve et le cône d'angle au sommet $\pi/2 - \varepsilon$. La cuve est animée, par rapport au cône supposé fixe, d'une vitesse angulaire Ω dont le sens est indiqué sur la figure 1 .

(*) La valeur critique du nombre de Reynolds, $Re_{cr.}$, peut être évaluée par une relation entre les forces élastiques et les forces de résistance visqueuse produites par l'écoulement[7-9].

1.1.1. Gradient de vitesse $\dot{\gamma}$

Pour obtenir l'expression du gradient de vitesse , on considère sur la surface de cisaillement, deux points matériels $M(\rho, \theta, \varphi)$ et $M'(\rho, \theta + d\theta, \varphi)$ distants de $MM' = \rho\, d\theta$. Chacun de ces points est animé d'une vitesse dans la direction de l'axe Mx_1 , la vitesse de M étant donnée par

$$V = \rho\, \Omega .\ \sin\theta$$

la vitesse du point M' infiniment voisin de M étant

$$V + \frac{\partial V}{\partial \theta}\, d\theta = \rho\Omega \sin\theta + \frac{\partial}{\partial \theta}(\rho\Omega \sin\theta)\, d\theta$$

La vitesse relative du point M' par rapport au point M est aussi

$$\frac{\partial}{\partial \theta}(\rho\Omega \sin\theta)\, d\theta = \rho\, d\theta \left(\frac{d\Omega}{d\theta} \sin\theta - \Omega \cos\theta\right)$$

et permet de déduire la valeur du gradient de vitesse (*)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\, d\theta\right) / \rho\, d\theta = \dot{\gamma} = \frac{d\Omega}{d\theta} \sin\theta - \Omega \cos\theta \qquad (10)$$

la vitesse angulaire étant fonction de la position du point M par rapport au plan de la cuve :

$$\Omega = \Omega(\theta)$$

Le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ est donc indépendant de la distance ρ du point M au sommet O du cône,

$$\frac{d\dot{\gamma}}{d\rho} = 0$$

et conserve une valeur constante quelle que soit la position des points $M(\theta)$ situés sur une surface conique de cisaillement .

(*) Le gradient de vitesse est défini par le rapport de la vitesse relative de deux points M et M' à la distance $\rho d\theta$ de ces deux points.

La variation de $\dot{\gamma}$ avec θ est en fait très faible, $(\frac{\pi}{2} - \varepsilon < \theta < \frac{\pi}{2})$, les valeurs de ε étant de l'ordre de 1 à 2 degrés d'angle au maximum. On montre ainsi que le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ peut être considéré comme constant (à 3 o/oo près) en tout point du fluide, sa valeur étant égale à

$$\dot{\gamma} = d\Omega/d\theta \simeq \Omega / \varepsilon \qquad (11)$$

car la couche de liquide adhérant aux parois du cône est immobile.

1.1.2. Contrainte de cisaillement σ

En régime permanent d'écoulement, la somme des moments des forces de cisaillement doit être nulle par rapport à l'axe du cône. On peut ainsi écrire, en négligeant les infiniment petits d'ordre supérieur (moments des forces d'inertie), l'équation de la contrainte de cisaillement σ dans l'écoulement :

$$(1/\rho)\,\frac{\partial \sigma}{\partial \theta} - (2/\rho)\,\sigma\,\mathrm{cotg}\,\theta = 0$$

soit encore :

$$\sin^2\theta\,\frac{\partial}{\partial\theta}\,(\sigma \sin^2\theta) = 0 \qquad (12a)$$

On obtient, par intégration de l'équation précédente, la valeur de la contrainte $\sigma = \sigma(\theta)$ pour tous les points du fluide :

$$\sigma(\theta).\sin^2\theta = \text{constante} \qquad (12b)$$

On remarque dans cette équation que la constante d'intégration doit être indépendante de ρ et φ, mais aussi de la valeur de θ par suite de la proportionnalité entre σ et $\dot{\gamma}$ (cf.éq.8)

$$\sigma = \eta\,.\,\dot{\gamma}$$

Il en résulte que la valeur de la contrainte σ est égale, sans erreur appréciable, à la contrainte σ_c qui s'exerce à la surface de la cuve. Le couple visqueux total G exercé par le liquide sur la cuve (ou sur le cône) étant donné par la relation

$$G = \int_0^a 2\rho\sigma\,.\,d(\pi\rho^2) = (2/3)\,\pi\,a^3\sigma$$

où a est le rayon de la cuve (ou du cône); la contrainte a donc pour valeur :

$$\sigma = 3G/2\pi\, a^3 \qquad (14)$$

en tous les points du fluide, et ne dépend que de G et de a.

1.1.3. Viscosité de cisaillement η

L'intérêt du cisaillement entre cône et plan résulte de la constance du gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ et de la contrainte σ dans tout le fluide soumis au cisaillement.

La valeur de la viscosité η est immédiatement déduite des relations précédentes (éqs.11 & 14) par suite de la condition liant les valeurs de σ et $\dot{\gamma}$ (éq.13) :

$$\eta = (3/2\pi)\,(\varepsilon/a^3)\,(G/\Omega) \qquad (15)$$

1.1.4. Relaxation de la contrainte de cisaillement

L'avantage de la géométrie cône et plan dans l'étude de la relaxation ressort de la même façon des équations précédentes. La contrainte de cisaillement σ étant constante en tous les points du fluide soumis à un gradient de vitesse constant $\dot{\gamma}$, le régime de disparition de σ en fonction du temps (relaxation) tréduira le retour à l'équilibre ($\sigma = 0$) de chacun des volumes élémentaires du fluide après l'arrêt du cisaillement ($\dot{\gamma} = 0$).

1.2. DESCRIPTION DU "MICROCONSISTOMETRE" ENREGISTREMENT DES CONTRAINTES DE CISAILLEMENT.

Le "microconsistomètre" DAM-St-Gobain que nous avons utilisé (*) est un viscosimètre rotatif cône et plan, qui permet, moyennant une faible quantité de produit (1 à 4cc), d'étudier le comportement rhéologique des polymères fondus en fonction de la contrainte de cisaillement σ ou du gradient de vitesse $\dot{\gamma}$. Le domaine de viscosité mesurable se situe entre 10^{-2} et 10^{9} poises, la valeur maximum de la contrainte de cisaillement réalisable étant de 10^{6} dynes.cm^{-2}. On est cependant souvent limité dans le domaine des grandes valeurs de σ par suite des effets de la composante normale de la contrainte qui peuvent devenir très importants et détériorer l'appareillage. De ce fait, l'étude expérimentale est toujours limitée à des valeurs de σ voisines de 3×10^{5} dynes.cm^{-2}, valeurs pour lesquelles la contrainte normale est du même ordre de grandeur.

Avant de rappeler les organes essentiels de cet appareil, signalons le fait que dans l'étude des corps viscoélastiques, le régime permanent d'écoulement (σ = cste, $\dot{\gamma}$ = cste) est toujours précédé d'un régime transitoire ($\dot{\gamma}$ =cste, σ = variable) dû à la distribution des temps de retard du matériau . Ce régime variable peut durer dans certains cas plusieurs heures et présenter une allure particulière suivant les conditions de l'écoulement.

Afin de suivre de façon continue les variations de σ (t) lors de l'établissement du régime permanent ($\dot{\gamma}$ = cst.) ainsi que la relaxation de la contrainte $\sigma(t)_{\dot{\gamma}=0}$, nous avons mis au point

(*) Cet appareil est une copie simplifiée de celui réalisé par KEPES (11

un système d'enregistrement de la contrainte (§ 1.2.1.) ainsi qu'un dispositif permettant l'arrêt très rapide du cisaillement, pour l'étude de la relaxation (§ 1.2.2.). Nous décrivons par ailleurs au paragraphe suivant (§ 1.2.3.) quelques modifications apportées au système de thermostatation d'origine, afin d'assurer une meilleure stabilité et une meilleure homogénéité de la température dans le bloc viscosimétrique.

1.2.1. Bloc viscosimétrique - Enregistrement des contraintes de cisaillement.

1.2.1.1. Description du bloc viscosimétrique

Nous avons représenté sur la figure 2 une coupe verticale du "microconsistomètre" dont les différents organes sont décrits en détails par KEPES[11] (*).

a/ La cellule porte-échantillon est composée d'une cuve K à fond plat, d'un anneau de garde G et d'un cône C. Ces trois éléments sont respectivement solidaires de 3 arbres concentriques : un arbre d'entraînement extérieur A, un arbre fixe F solidaire du bâti, un arbre central X mobile sans frottement. Nous avons utilisé 3 types de cellules, leur choix étant fonction de la viscosité du fluide et des conditions de l'écoulement que l'on désire réaliser (voir tableaux (2a et 2b)

b/ L'arbre mobile X auquel est transmis le couple visqueux s'exerçant sur le cône, est maintenu en ses deux extrémités par des paliers en rubis (BI et BS) traversés par des pivots de centrage. Le pivot supérieur est maintenu en contact permanent avec

---

(*) Nous avons conservé sur la figure 2 les notations utilisées par KEPES afin de pouvoir se rapporter à la description beaucoup plus détaillée de l'appareil qu'en donne son auteur(Thèse Strasbourg 1958

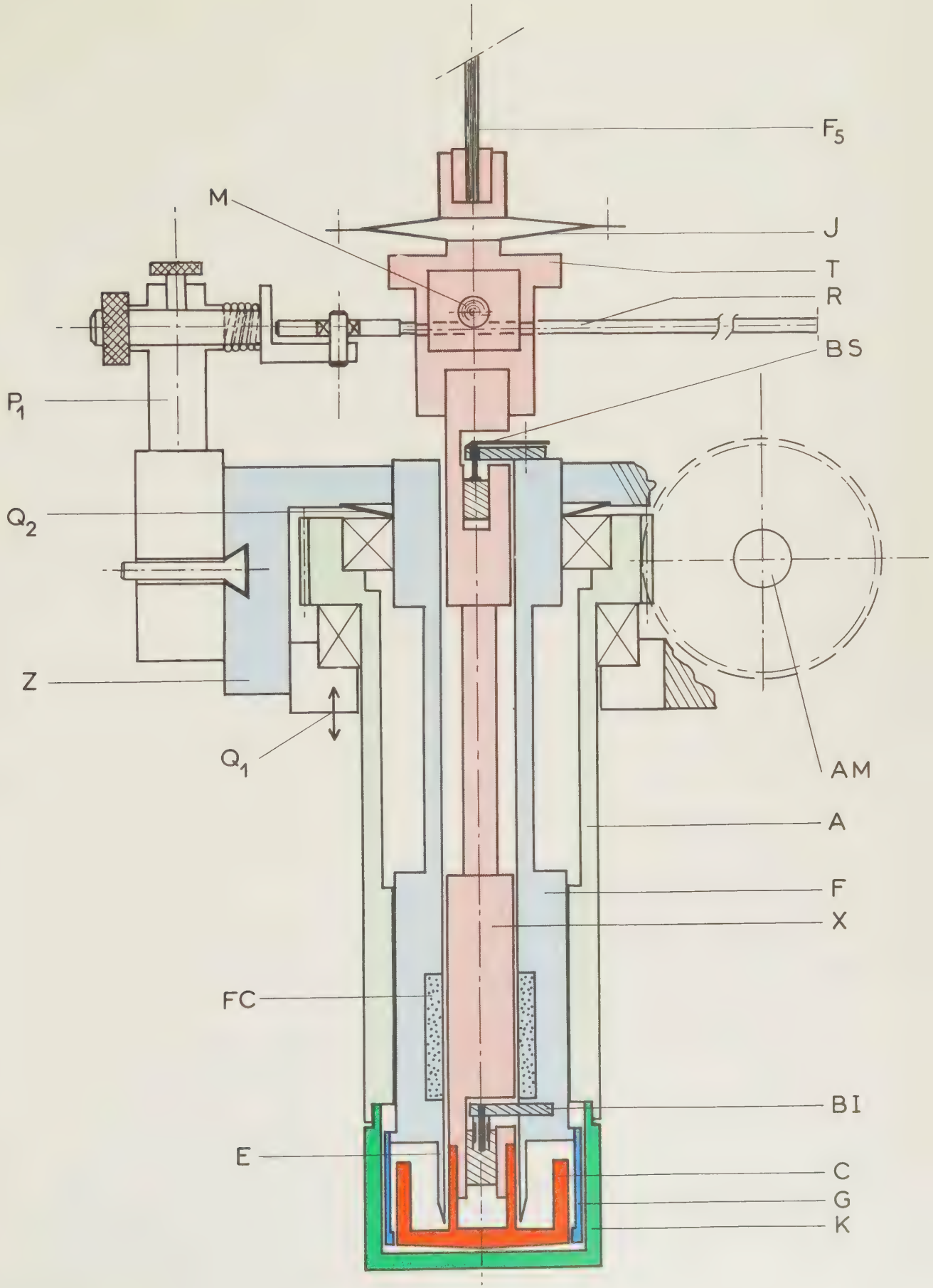


Fig. 2 - Schéma du microconsistomètre KEPES.

un rubis en contre-pivot, serti dans une lame élastique I, électriquement isolée. (La déformation de cette lame signale tout excès de pression normale pouvant détériorer les paliers en rubis). La partie supérieure de l'arbre mobile est reliée mécaniquement à une chaîne continue de 5 fils de torsion F_i ayant une limite élastique élevée. La rotation d'une tourelle mobile (T.M) permet d'opposer au couple visqueux un couple mécanique de même valeur absolue , l'équilibre étant repéré par l'image d'un spot lumineux réfléchi par le miroir M (méthode de zéro). D'autre part, la déformation de chacun des fils de torsion est limitée à 12° d'angle environ par des butées entrant en contact simultané avec deux colonnes portées par la tourelle mobile T.M. Les valeurs des constantes de torsion de ces fils sont rapportées par la suite - voir Tableau (1).

1.2.1.2. Système d'enregistrement

Pour des valeurs faibles de la viscosité ($\eta < 10^2$ poises), la mesure du couple visqueux est assurée par la méthode de zéro précédemment décrite, le système d'enregistrement ne permettant pas d'obtenir une précision suffisante sur ces déterminations . Pour des valeurs $\eta > 10^2$ poises, le principe de la mesure consiste à transmettre à un pont d'extensométrie, une force dont le moment,par rapport à l'axe de l'arbre mobile X, est égal à celui du couple visqueux s'exerçant sur le cône. Ce pont d'extensométrie constitue une des branches d'un pont de WHEATSTONE dont le déséquilibre est directement mesuré et enregistré; la figure 3 représente ce système de transmission.

a/ Description

La tête T de l'équipage mobile du microconsistomètre est traversée par un axe B d'acier rapide s'introduisant à frottement doux dans deux ouvertures diamétralement opposées. Les extrémités

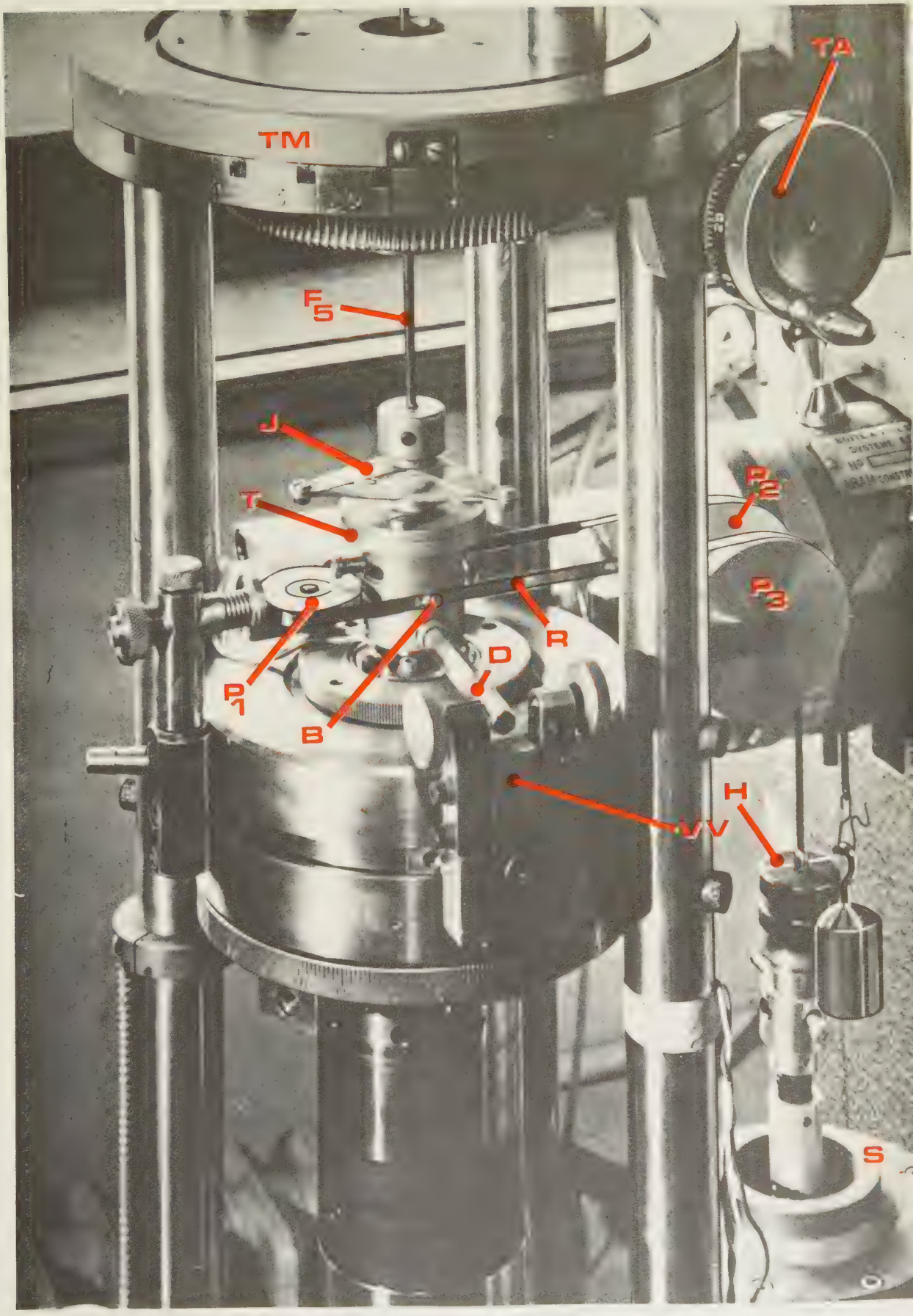


Fig. 3 - Système d'enregistrement adapté au microconsistomètre KEPES

de cet axe B traversent un ruban métallique R dans lequel ont été pratiquées deux ouvertures correspondantes. Lors d'une faible rotation de l'équipage mobile, les extrémités de l'axe B prennent simultanément appui sur les 2 parties du ruban, exerçant ainsi deux forces égales à celles du couple visqueux.

Une poulie P_1 d'axe vertical, mobile sans frottement, renvoie à 180° une des forces du couple; ceci permet de l'ajouter à la seconde et de mesurer leur résultante appliquée au pont d'extensométrie S. Pour des raisons d'encombrement, la direction de cette résultante est renvoyée verticalement par le jeu d'une poulie P_2 d'axe horizontal. L'extrémité du ruban R est ensuite rendue solidaire du pont d'extensométrie S par une tête de fixation H de hauteur variable. Une poulie P_3 renvoie de façon similaire l'autre extrémité du ruban métallique à laquelle est accroché un contre-poids pour compenser la masse de la tête de liaison et pour rattraper les jeux du système de transmission.

Le pont d'extensométrie - détectant la force résultante - est constitué de 4 jauges de contrainte à fil résistant formant un pont entier. La tension de déséquilibre produite par la déformation des jauges est introduite à l'entrée d'un pont de mesure et enregistrée après amplification.

b/ Réglages

Les réglages de la tension des fils de torsion et de la position d'équilibre de l'équipage mobile étant réalisée, il convient ensuite de régler de façon très précise la position du ruban métallique R et d'équilibrer le pont d'extensométrie.

La position du ruban R est assurée lorsque le microconsistomètre est parfaitement thermostaté. On élimine ainsi les effets ultérieurs de la dilatation qui, par suite de la grande rigidité de l'extensomètre, modifient de façon très sensible la position du ruban métallique. Sa position à l'équilibre conditionne en

effet le centrage de l'équipage mobile lors d'une mesure, évitant ainsi tout déplacement latéral du cône.

En premier lieu, ce réglage est réalisé par tâtonnements en déplaçant la poulie P_1 ainsi que la tête de liaison à l'extensomètre. On contrôle ensuite de façon très précise la bonne position du système de transmission en observant la relaxation du liquide pour de très faibles valeurs de σ . Dans le cas d'un réglage défectueux, la courbe de relaxation présente une rupture de pente caractérisant le fait qu'une des extrémités de l'axe B ne reste pas en contact permanent avec le ruban R (décentrement de l'équipage mobile). On corrige alors le mauvais alignement des centres des ouvertures pratiquées sur le ruban, jusqu'à obtenir une courbe de relaxation correcte - (voir figure 4) .

1.2.1.3. Etalonnage

a/ Fils de torsion

Les constantes A_n des 5 fils de torsion ont été déterminées par la méthode décrite par KEPES[11] et sont indiquées dans le tableau (1).

Tableau nº 1

Nºdu fil	A_n (g.cm/division)
1	0,0690 ± 0,0002
2	0,302 ± 0,001
3	1,528 ± 0,004
4	8,64 ± 0,02
5	46,4 ± 0,1

Ces valeurs sont présentées dans une unité particulière : (g.cm/division) pratique du point de vue expérimental. Nous avons

en effet signalé que la rotation de chacun des fils était limitée à 12° d'angle, la valeur exacte de l'angle de rotation étant déterminée par lecture sur un tambour (T A) gradué en 100 divisions (fig. 3) - 12° d'angle correspondant à 250 divisions dans un réglage idéal).

b/ Calcul des valeurs de $\dot{\gamma}, \sigma, \eta$.

Le calcul de $\dot{\gamma}$, σ et η en fonction du couple visqueux et de la vitesse de rotation fait intervenir les paramètres géométriques du cône, ainsi que nous l'avons rappelé précédemment (éqs. 11, 14 et 15). En résumant par avance les caractéristiques du mouvement de rotation de la cuve que nous explicitons dans le paragraphe suivant (§ 1.2.2.) nous pouvons écrire les relations numériques particulières qui permettent le calcul de $\dot{\gamma}, \sigma$ et η dans le cas du microconsistomètre :

-. Gradient de vitesse $\dot{\gamma}$

$$\dot{\gamma} = (200\,\pi\,/60)\,(1/\varepsilon)\,(1/R) = C_3/R \qquad (16)$$

où $\pi/2 - \varepsilon$ est l'angle au sommet du cône,
R le rapport de réduction de la boite de vitesse (*)

Les valeurs de $\dot{\gamma}$ sont présentées en Annexe (A II).

-. Contrainte de cisaillement σ

$$\sigma = (3 \times 981/2\pi)\,(1/a^3)g = C_2 g \qquad (17)$$

où a^3 est le rayon utile du cône (c'est-à-dire la valeur du rayon augmentée de la demi-largeur de l'entrefer compris entre le cône et l'anneau de garde) ,
g le couple visqueux en g.cm.

(*) $R = 100/\omega$ (100 tours/minute pour R = 1)
$\omega = (60/2\,\pi)$ (ω en tour/minute)

La viscosité de cisaillement η est donnée par la relation

$$\eta = (3/4\ \pi^2)\ (981 \times 60/100)\ (\mathcal{E}/a^3)Rg = C_1 Rg \qquad (18)$$

où les paramètres ont les significations précédemment définies, (η étant exprimé en poises).

Les différentes valeurs des constantes C_1, C_2, et C_3 introduites dans les expressions précédentes ont été calculées à partir des paramètres géométriques des cônes donnés dans le tableau (2a). Ces constantes ont été par ailleurs déterminées expérimentalement à l'aide d'un fluide étalon de viscosité connue, la correspondance entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées étant indiquée dans le tableau (2 b).

Les domaines d'utilisation des différents types d'équipage (notés C_a, C_b, et C_c) sont de même indiqués dans le tableau (2 b), le petit cône (C_a) étant ordinairement réservé à l'étude des matériaux très visqueux ($\eta > 10^5$ poises), le grand cône (C_c) à celle des matériaux peu visqueux ($\eta < 10^2$ poises).

c/ Etalonnage de l'extensomètre

Après avoir équilibré l'ensemble du système de mesure et d'enregistrement, on peut étalonner l'extensomètre de 3 façons différentes :

- en appliquant avec la tourelle mobile T M du microconsistomètre, un couple mécanique connu (voir l'étalonnage des fils de torsion).

- en ajoutant au contre-poids d'équilibrage une force dont le moment correspond à celui d'un couple calculé avec précision (bras du couple c = 36,70 mm).

- ou enfin en appliquant à l'enregistreur une tension continue ajustable au moyen d'un régulateur d'étalonnage interne au pont de mesure.

Tableaux 2

2a. - Paramètres géométriques des différents cônes.

Type d'équipage	Dénomination	Volume de produit (cc)	a (mm.)	h (*) (± 0,01 mm.)	ε (radian)	δh (**) (mm.)
petit cône	C_a	1	16,10 ± 0,01	/	0,0623 ± 3.10^{-4}	0,10
cône normal	C_b	2	26,10 ± 0,01	/	0,0388 ± 4.10^{-4}	0,05
grand cône (*)	C_c	4	29,75 ± 0,01	26,75	0,0179 ± 1.10^{-4}	0,05

(*) Type d'équipage cône-cylindrique où h représente la hauteur de la partie cylindrique.

(**) δh représente la hauteur d'écartement du cône et correspond à la valeur dont il faut déplacer la cuve par rapport au cône pour amener son sommet virtuel dans le plan de la cuve.

2b. - Constantes des différents cônes. (°)

cône	C_1 ($cm^{-2}.sec^{-1}$) calc.	C_1 ($cm^{-2}.sec^{-1}$) mes.	C_2 ($cm^{-2}.sec^{-2}$)	C_3 (sec^{-1})	Domaine de σ (dynes.cm^{-2})	Domaine de $\dot{\gamma}$ (sec^{-1})
C_a	0,66 ± 1.10^{-2}	0,662 ± 3.10^{-3}	111 ± 1	168,1 ± 0,9	≃ 300 à 10^6	$2,8.10^{-4}$ à 168
C_b	0,097 ± 3.10^{-3}	0,0987 ± 10^{-4}	26,6 ± 0,4	270 ± 3	≃ 75 à 10^5	$4,57.10^{-4}$ à 272
C_c	0,0082 ± 10^{-4}	0,00835 ± 10^{-5}	4,88 ± 0,03	585 ± 3	≃ 15 à 5.10^4	$9,75.10^{-4}$ à 585

(°) C_1 , cf. éq. 18
C_2 , cf. éq. 17
C_3 , cf. éq. 16

Remarque -

Le déséquilibre de l'extensomètre ne pouvant pas être obtenu sans une déformation des jauges de contraintes, chaque détermination de η_o à $\mathring{\gamma}$ = cst. est précédée d'un régime variable (valeur plus faible de $\dot{\gamma}$) correspondant à une rotation faible mais réelle du cône. Le comportement d'un fluide viscoélastique ne sera pas exactement enregistré, et dans ce cas, les courbes $\sigma = \sigma(t)$ nécessitent une correction afin d'éliminer les effets dûs au déplacement du cône. A la déformation élastique des jauges de contrainte s'ajoute d'ailleurs celle des organes de transmission qu'il n'est pas possible de compenser totalement par l'application du contre-poids. (La déformation de l'ensemble du système de transmission varie linéairement avec le couple visqueux g, ($g > 300$ g.cm) et correspond à un angle de rotation du cône de $2{,}5.10^{-6}$ radian/g.cm soit environ 15' d'angle pour un couple visqueux de 2000 g.cm). Pour des couples visqueux $g < 300$ g.cm, la rotation du cône ne varie plus linéairement avec g, ce qui nécessite une correction plus importante des courbes enregistrées (voir Annexe AI).

1.2.2. Entraînement de la cuve

1.2.2.1. Description

L'entraînement continu de la cuve K est assuré par un moteur asynchrone à la sortie duquel est accouplée une boite de vitesse (type KEPES) à 36 rapports de réduction. La vitesse de rotation de la cuve peut aussi varier entre 100 tours/minute (R =1) et 1 tour en 100 heures (R = 600 000), permettant ainsi de réaliser une gamme étendue de gradients de vitesse variant par paliers successifs de rapport voisin de 1,5.

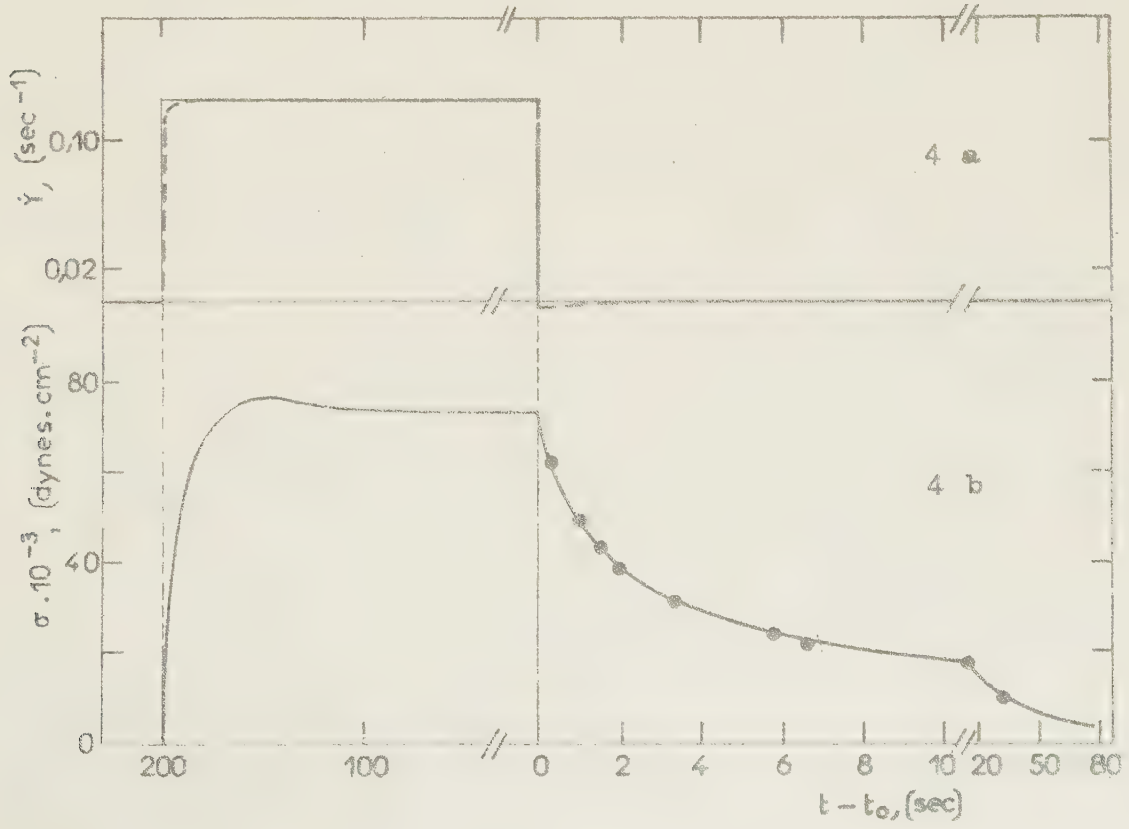
Afin de pouvoir enregistrer des régimes de relaxation très rapides, (quelques secondes), un freinage réglable par contre-courant, a été mis au point, réduisant à une fraction de seconde

le régime de décélération du moteur. Sans cet arrêt très rapide, l'immobilisation totale de la cuve n'était obtenue que 4 à 5 secondes après la coupure de l'alimentation du moteur, perturbant ainsi le régime de relaxation de la contrainte.

Ce freinage est assuré par le jeu de différents contacteurs dont le temps d'ouverture et de fermeture est commandé par un relais de balayage alimenté par une tension ajustable.

1.2.2.2. Analyse des courbes de relaxation enregistrées

Nous avons reproduit sur la fig (4 b) une courbe de relaxation (enregistrée dans les meilleures conditions de réglage), où se trouvent portés les points expérimentaux déterminés suivant la méthode préconisée par KEPES[11]. Cette méthode consiste à mesurer



Figures 4

le temps mis par le fluide pour relaxer d'une même valeur initiale σ_o de la contrainte à des valeurs successives $\sigma(t)$ fixées au préalable par la rotation de la tourelle TM. (*) Cette dernière méthode n'élimine cependant pas le faible déplacement du cône (dû à la déformation élastique du bras D et de la butée horizontale VV voir fig. 3 qui se révèle être identique à celui qu'on observe lors de l'enregistrement. De ce fait, la coïncidence apparente entre la courbe enregistrée et les valeurs de $\sigma(t)$ déterminées à l'aide de la méthode de KEPES, n'est pas garante de la réalité des effets observés; cette coïncidence est dûe à la similitude des déformations élastiques des deux organes de détection du couple visqueux (contact électrique et système d'enregistrement) soumis à une même tension. Aussi doit-on corriger les courbes de relaxation enregistrées (fig 4b) en tenant compte de la rotation du cône qui engendre un gradient de vitesse parasite (voir courbe en pointillés de la fig.(4a). Nous avons décrit dans l'Annexe A_1 une méthode simple qui permet cette correction (pouvant atteindre 20 % avec le cône C_a) de sorte que nous avons pu apprécier le temps réel de relaxation avec une précision voisine de 5 %.

1.2.3. Thermorégulation

La stabilité et l'homogénéité de la température au sein du fluide ne sauraient être considérées avec trop d'attention. La stabilité thermique à haute température (80 à 300°C) est assurée par un système de régulation fine mis au point par GABEL (**) et adapté au chauffage du four du microconsistomètre. L'homogénéité de la

---

(*) La position de l'équipage mobile est dans ce cas fixée par le contact du bras D (solidaire de la tête T) et d'une butée horizontale VV. (voir fig 3).

(**) GABEL J.P. , Brevet CNRS nº P.V. 810 639.

température entre la cuve et le cône - contrôlée par deux thermocouples - est réalisée en compensant par un chauffage auxiliaire de l'arbre fixe (fig 2) les déperditions calorifiques à travers l'arbre mobile et les différentes pièces de transmission.En outre le dégagement thermique provoqué par l'écoulement visqueux peut, dans certains cas, modifier de façon importante la répartition de température. ceci malgré la conductivité thermique élevée du bloc viscosimétrique (acier inox).

a/ Régulation du four de chauffage à haute température

La thermostatation du bloc viscosimétrique est assurée par un four métallique (500 watts max.) dont la puissance de chauffage est régulée en tout ou peu par l'intermédiaire d'une thermistance. Un préchauffage (0 à 3 watts) de cet organe sensible aux variations de température, permet d'obtenir une fréquence de coupure assez élevée qui compense l'inertie thermique du four et assure une stabilité de la température de l'ordre de 1/100ºC.

Par ailleurs, afin de réduire la différence de température (pouvant atteindre $\simeq 2^{\circ}C$) entre la cuve et le cône, résultant des pertes calorifiques se produisant par l'arbre mobile du microconsistomètre, un chauffage de compensation réglable (0 à 20 watts) a été disposé sur l'arbre fixe F (voir fig 2); l'homogénéité de la température entre la cuve et le cône est ainsi assurée à $3/100^{\circ}C$ de sorte que l'on admettra une erreur inférieure à $0,05^{\circ}C$ sur l'ensemble des mesures rapportées par la suite

b/ Régulation à basse température ($T < 80^{\circ}C$)

Pour des températures inférieures à $80^{\circ}C$, la régulation thermique du viscosimètre n'est plus assurée avec la même précision par le four métallique. On remplace alors celui-ci par une enceinte thermostatée grâce à un serpentin à circulation fluide. Une chemise en cuivre faisant corps avec l'arbre d'entraînement,

permet à la cuve de baigner continuellement dans le fluide de thermostatation, l'étanchéité étant assurée par un joint torique. Le maintien de la température est encore assuré dans ce cas avec une précision de l'ordre de 0,05°C.

1.2.4. Dégagement de chaleur en cisaillement

La précision apportée dans la détermination exacte de la température peut cependant n'être qu'illusoire dans certains cas où le cisaillement du liquide engendre une quantité de chaleur importante. Le dégagement de chaleur et la répartition des températures ont été étudiés par différents auteurs[13-15]. En considérant le problème sous une forme spécifique pour le microconsistomètre, KEPES[11] conclut que l'influence du dégagement thermique est négligeable (provoquant une variation de 0,1 à 0,2 % de η) par rapport à la précision de l'appareil, même pour de très grandes vitesses de déformation.

Cependant, une étude récente de GRUNTFEST[16a,16b] suggère, en accord avec les résultats expérimentaux de PHILIPPOFF[15] que le comportement non linéaire, généralement associé à la déformation de la macromolécule, peut être en partie dû à l'effet thermique du cisaillement. L'augmentation de la température provoque en effet une diminution de la viscosité d'autant plus importante que le gradient de vitesse est plus grand (dégagement de chaleur plus important). Les résultats obtenus pour de grandes vitesses de rotation peuvent donc être fortement entachés d'erreurs[17]. A cet effet s'ajoute celui de la turbulence[8] qui donne lieu à une instabilité de l'écoulement et rend difficile l'évaluation de l'effet de dégagement thermique seul.

Pour un écoulement laminaire, l'analyse de GRUNTFEST [16] se résume dans l'équation d'équilibre entre la vitesse d'emmagasi-

nement de l'énergie (puissance par unité de volume) et la vitesse de dissipation de la chaleur :

$$\sigma.\dot{\gamma} = c.(\partial T/\partial t) - k\,(\partial^2 T/\partial x^2) \qquad (19)$$

σ et $\dot{\gamma}$ étant la contrainte et le gradient de vitesse,

c la chaleur spécifique en volume et k la conductibilité thermique de l'échantillon ,

x l'élément de référence dans le plan de cisaillement.

Cette équation fait apparaître la puissance dégagée ($\sigma.\dot{\gamma}$) dont l'effet peut être mis en évidence par la non-linéarité apparente de plusieurs liquides simples[17].

En utilisant 2 types de cônes différents, nous avons conservé expérimentalement les variations de η_o dans le cas particulier des huiles étalons (*) dont nous disposions pour les étalonnages. Les variations relatives apparentes de la viscosité $\Delta\eta/\eta_o = (\eta_o - \eta)/\eta_o$ sont rapportées (en exemple pour l'huile P) dans le Tableau 3 pour différentes valeurs de σ , $\dot{\gamma}$, et $\sigma\,\dot{\gamma}$. (**)

(*) Huiles étalons du National Bureau of Standard

(**) Nous avons supposé, dans ce qui suit, que la viscosité reste réellement newtonienne jusqu'aux valeurs maxima de $\dot{\gamma}$ que nous avons réalisées expérimentalement.

En portant sur un même diagramme les valeurs de $\Delta\eta/\eta_o$ en fonction de σ (fig.5a), de $\dot{\gamma}$ (fig.5b) et du produit $\sigma\dot{\gamma}$ (fig.5c), on constate que l'écart, par rapport au régime linéaire, se manifeste (aux erreurs près $\simeq$ 2 %) à partir d'une valeur critique sensiblement constante du produit $\sigma\dot{\gamma} \simeq 5.10^5$ dynes.cm^{-2}.sec^{-1}, (Puissance critique correspondante : Pc $\simeq$ 0,05 watt.cm^{-3}), plutôt qu'à partir d'une valeur constante de ou de . Compte tenu de l'énergie d'activation du fluide, on peut calculer que pour une variation $\Delta\eta/\eta_o$ = 10 % (Puissance dégagée P $\simeq$ 0,5 watt.cm^{-3}) l'élévation de température correspondante est d'environ 0,10°C.

Des expériences analogues ont été réalisées dans le cas de quelques échantillons de Polyoxyèthylène (POE) et de Polystyrène (PS) étudiés avec deux cônes différents (C_a et C_b). (*)

Pour des faibles masses moléculaires de POE (supposées newtoniennes dans le domaine de $\dot{\gamma}$ où nous travaillons), nous n'avons observé aucune déviation par rapport à la linéarité pour des valeurs maxima $\dot{\gamma}_{max}$ = 585 sec^{-1}, $(\sigma\dot{\gamma})_{max}$ = 600 000 dynes cm^{-2} sec^{-1} réalisables dans ce cas.

Pour des échantillons de PS de faibles masses (viscosité newtonienne), on ne constate aucune déviation par rapport à la linéarité (σ_{max} = 350 000 dynes.cm^{-2}, $(\sigma.\dot{\gamma})_{max}$ = 10^5dynes.cm^{-2}sec^{-1}) quelle que soit la valeur de σ ou de $\dot{\gamma}$. Ces valeurs maxima n'ayant pas été dépassées dans l'étude des hautes masses moléculaires de PS nous pourrons attribuer les effets non linéaires constatés dans ce cas à une propriété réelle de la chaîne macromoléculaire et non pas à un artéfact expérimental.

Nous montrerons plus loin que pour ces échantillons de PS, le régime non linéaire est lié à une valeur critique de σ et non pas du produit $\sigma.\dot{\gamma}$.

(*) Pour les mesures réalisées avec le cône C_c (équipage cône-cylindrique), le dégagement de chaleur est plus important que dans le cas des cônes C_a et C_b et nécessite la correction des valeurs de la viscosité à partir de $\sigma\gamma \simeq 2.10^5$dynes.cm^{-2} sec^{-1}.

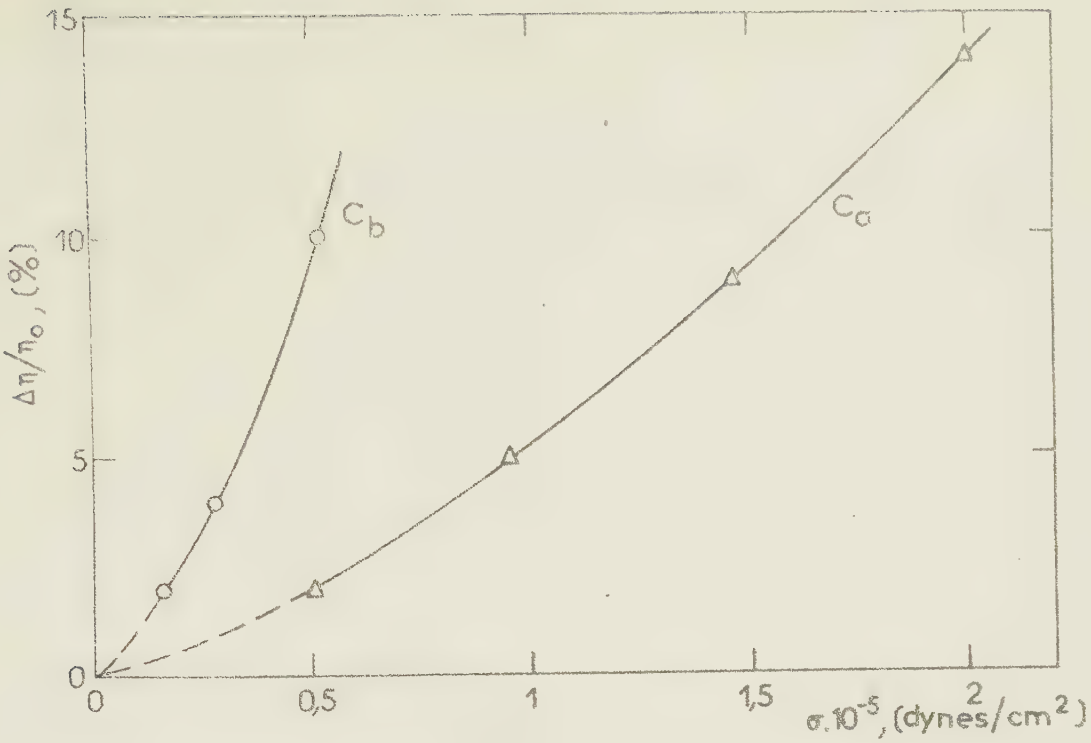


Figure 5a

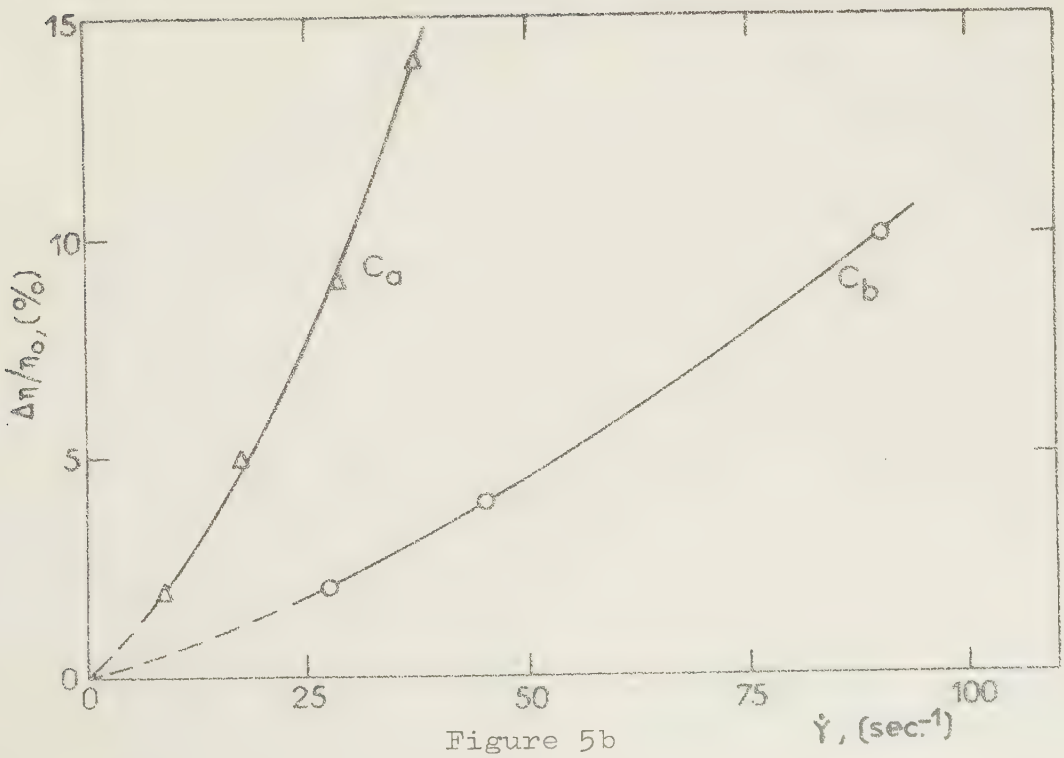


Figure 5b

Tableau 3 : Effet du dégagement de chaleur en cisaillement (huile étalon P du National Bureau of Standard)

a/ Cône C_a ; T = 22,33°C (η_o = 805 poises)

$\dot{\gamma}$, sec^{-1}	σ , $dynes.cm^{-2}$	$\sigma\dot{\gamma}$	$\frac{\Delta\eta}{\eta_o} \pm 1\ \%$
$\leqslant 8,4$	$\leqslant 49\ 000$	$\leqslant 410\ 000$	$\leqslant 2$
16,80	95 200	1 600 000	5
28	147 000	4 120 000	9
37,3	200 000	7 460 000	14

b/ Cône C_b ; T = 24,50°C (η_o = 644 poises)

$\dot{\gamma}$, sec^{-1}	σ , $dynes.cm^{-2}$	$\sigma\dot{\gamma}$	$\frac{\Delta\eta}{\eta_o} \pm 1\ \%$
$\leqslant 9,06$	$\leqslant 5\ 300$	$\leqslant 48\ 000$	< 2
27,2	17 700	480 000	2
45,3	26 500	1 200 000	4
90,6	53 000	4 800 000	10

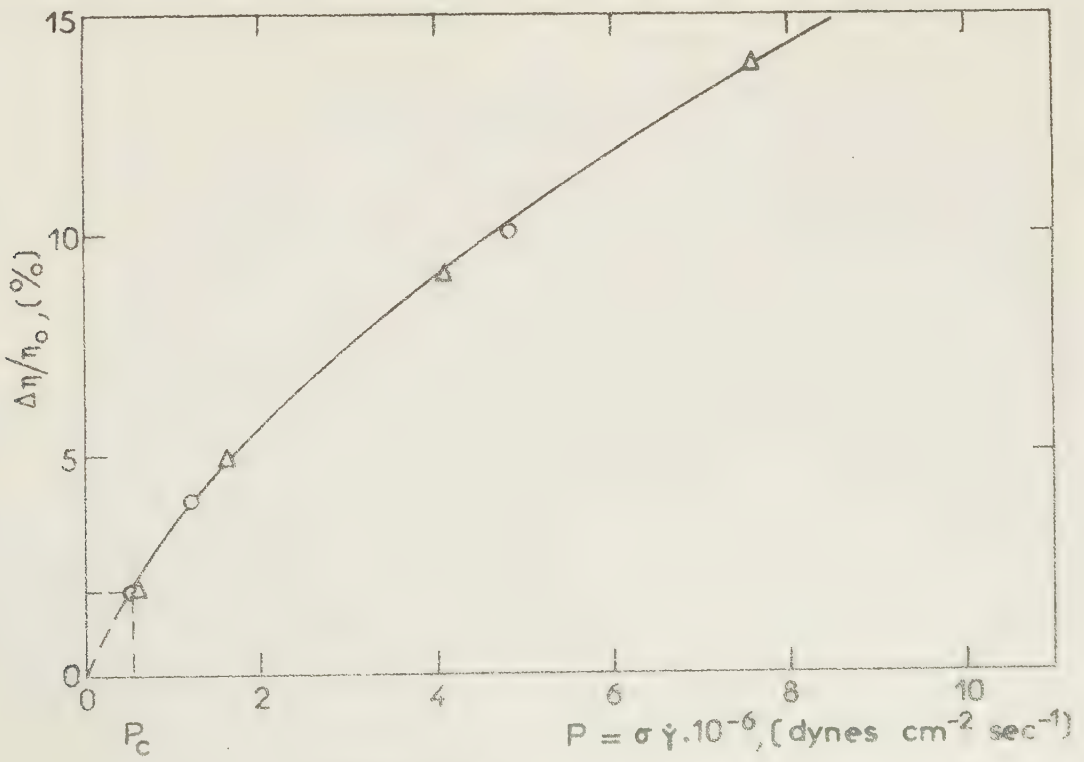


Figure 5c

1.3. Matériaux

Avant leur caractérisation, les matériaux (Polystyrène et Polyoxyèthylène) ont été purifiés par une mise en solution suivie d'une précipitation, afin d'éliminer les traces de plastifiant ou de stabilisant introduites lors de leur préparation (échantillons industriels). Afin d'éviter une dégradation préalable, les différents échantillons ont été conservés sous vide, leur étude à l'état fondu ayant toujours été réalisée en présence d'atmosphère inerte (argon) ainsi que de faibles quantités d'antioxydant (Ionol). Pour faciliter leur mise en place dans le microconsistomètre, nous avons moulé les matériaux par compression, de façon à obtenir des films de 1 mm. d'épaisseur, exempts de bulles d'air.

La détermination des masses moléculaires des échantillons a été effectuée par les techniques classiques (viscosité intrinsèque, osmométrie et diffusion de la lumière), les courbes de répartition des masses moléculaires ayant été obtenues par chromatographie sur gel (G.P.C.) et par ultracentrifugation dans le cas du Polystyrène[13].

1.3.1. Fractions de Polystyrène

1.3.1.1. Polystyrène atactique linéaire

Les fractions de Polystyrène atactique linéaire ont été obtenues par polymérisation anionique (méthode de SZWARC), soit au C R M (*), soit dans les laboratoires de la Dow Chemical Company[13] (**). Ces derniers portent leur désignation d'origine, afin de permettre la comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par d'autres auteurs sur des échantillons identiques [19-22].

(*)Nous tenons à remercier ici M.M. REMPP et ZILLIOX ainsi que Madame DECKER, pour les échantillons qu'ils ont aimablement mis à notre disposition.

(**)Fractions mises à notre disposition par le D^{r} Mc CORMICK.

Les caractéristiques moléculaires des échantillons de Polystyrène (dont certains ont été refractionnés de façon à réduire la polydispersité) sont indiquées sur le Tableau (4).

a/ Viscosité intrinsèque

Les valeurs de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ ont été déterminées à 25°C dans le benzène, en utilisant un viscosimètre à niveau suspendu du type UBBELHODE. Les masses moléculaires moyennes $\overline{M}_v$ ont été calculées à partir des relations de PEPPER[23]

$$\log [\eta] = 0,60 \log M - 3,380 \quad ; \quad 3000 < M < 30\,000 \qquad (20a)$$

et d'OROFINO et WENGER[24]

$$\log [\eta] = 0,74 \log M - 4,037_2 \quad ; \quad 30\,000 < M \qquad (20b)$$

où $[\eta]$ est exprimé en dl/g. Plusieurs auteurs ont donné par ailleurs d'autres relations qui ne diffèrent entre elles que par des écarts assez minimes.

b/ Diffusion de la lumière

Les masses moléculaires $\overline{M}_w$ ont été déterminées par diffusion de la lumière dans la méthyl-éthylcétone, en appliquant pour les faibles masses moléculaires, le facteur de correction de CABANNES dû à la dépolarisation de la lumière diffusée.

c/ Distribution des masses moléculaires

Nous n'avons pas reproduit les courbes de distribution des masses moléculaires obtenues par chromatographie sur gel (*). L'indice de polydispersité $Q = \overline{M}_w/\overline{M}_n$ indiqué dans le Tableau (4) montre

(*) L'étude chromatographique de nos fractions a été réalisée par Melle GRUBISIC que nous tenons à remercier ici.

Tableau 4

(*) Polymère	$[\eta]$ dl.g^{-1}	$10^{-5}\,\overline{M}_v$	$10^{-5}\,\overline{M}_w$	(**) $10^{-5}\,\overline{M}_w$	(**) $10^{-5}\,\overline{M}_n$	(**) Q	(***) Q
F.B.	0,0558	0,035	0,037				
F.B.	0,0625	0,0224	0,0455				1,12
F.B.	0,0832	0,0675	0,072				
S 1	0,105	0,100	/	0,138	0,092	1,50	
F.A.	0,142	0,162	0,168				1,10
A.	0,200	0,295	0,303				
F.A.	0,240	0,360	0,380				1,12
A.	0,265	0,424	0,475				1,30
S 20	0,272	0,470	/	0,514	0,417	1,23	
S 102	/	/	0,87	0,825	0,785	1,05	1,17
S 103	0,550	1,20	1,25	1,25	1,17	1,05	
S 108	0,950	2,50	2,60	2,67	2,47	1,08	
S 1059	1,700	5,50	5,70	5,70	5,20	1,09	
S 12	/	/	12,30	11,9	10,0	1,19	

(*) F.B. fractionnement G. BRAUN (petites masses)
F.A. fractionnement d'un polymère anionique
A. polymère anionique
S fractions de polymère anionique (Dow Chemical Co.)

(**) ultracentrifugation [18]

(***) Chromatographie sur gélatine perméable

une distribution étroite des masses moléculaires, dont la largeur se trouve d'ailleurs surestimée par rapport aux valeurs déterminées par ultracentrifugation [18].

1.3.1.2. Chaînes branchées

Nous avons limité notre étude sur les polystyrènes branchés à deux polymères préparés au CRM :

a/ Polystyrène en "peigne"

Ce type de polymère est constitué d'un squelette à structure linéaire préparé par voie radicalaire, sur lequel se trouvent greffées, de manière statistique, des chaînes de Polystyrène obtenu par voie anionique. La synthèse et la caractérisation de ces matériaux ont été décrites par ailleurs par REMPP et DECKER[25]. Les paramètres moléculaires de l'échantillon que nous avons étudié sont les suivants :

$\overline{M}_w$	=	1 980 000	(Diffusion de la lumière dans le C_6H_6)
S	=	407 Å	(Rayon de giration dans le benzène)
Q	=	1,4 à 1,5	(Polydispersité)
$\overline{M}_w$	=	17 600	(Masse moléculaire du greffon)
Z	=	100	(Nombre de greffons)
$\overline{M}_{w_{sq}}$	=	224 000	(Masse moléculaire du squelette)

b/ Polystyrène en "étoile"

Ce polymère, préparé par copolymérisation de divinylbenzène et de Polystyrène ω carbonionique [26] est ensuite fractionné par précipitation[27], de façon à éliminer les chaînes d'homopolymère

Les paramètres moléculaires de cet échantillon sont les suivants :

$\overline{M}_w$	=	540 000	(Diffusion de la lumière dans le benzène)
Z	$\simeq$	14	(Nombre de branches)
$\overline{M}_{w,g}$	=	38 000	(Masse moléculaire d'une branche)
		5 %	(Taux d'homopolymère restant dans le copolymère).

1.3.2. Polyoxyéthylène

Les matériaux de faibles masses moléculaires ($200 < M < 32000$) sont tous d'origine industrielle (*) et présentent une polydispersité suffisamment faible (voir Tableau 5a); les échantillons ont ainsi été étudiés sans fractionnement préalable.

Les matériaux ayant un degré de polymérisation plus élevé ($M > 32\,000$) ont été obtenus par le fractionnement d'un échantillon industriel de Polyox (**) (WSR 5 LI) présentant une très large répartition de masses moléculaires. Ce fractionnement, réalisé par la méthode décrite par C. PRICE[28] a permis d'obtenir par séparation de phases (benzène-isooctane 37ºC), 10 fractions de masse moléculaire comprise entre 2 500 et 1 200 000 (voir Tableau (5b) .

(*) 3 échantillons de la Société FLUKA (M = 200, 300 et 600)
1 échantillon de la Société NAPHTACHIMIE (M = 4000)
8 échantillons de la Société HOECHST (M = 1000 à 32 000)

(**) Echantillons de l'UNION CARBIDE (dénomination WSR). Le fractionnement a été réalisé par M. J.GUEGUEN que nous tenons à remercier ici.

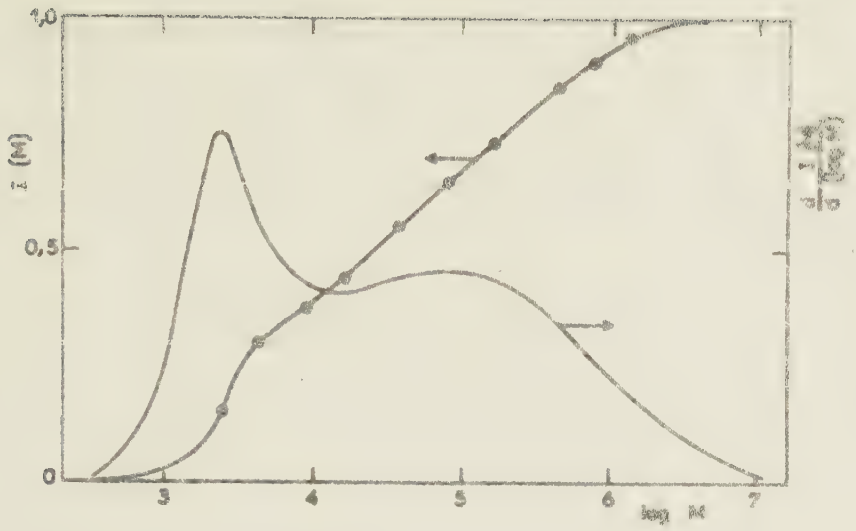


Fig. nº 6

Courbes de distribution du Polyox WSR SLI

courbe intégrale et courbe différentielle

La courbe de distribution intégrale, ainsi que la courbe différentielle sont présentées sur la figure 6 et montrent une double répartition de masses moléculaires, ainsi que le fait apparaître qualitativement l'analyse par chromatographie sur gel.

L'analyse chromatographique révèle, qualitativement, la présence de faibles masses moléculaires, même dans les fractions obtenues; l'indice de polydispersité Q n'est de ce fait qu'indicatif; les mesures de $\overline{M}_n$ par osmométrie sont en effet rendues impossibles par la diffusion des chaînes de faible longueur, les valeurs de $\overline{M}_n$ étant supérieures à celles de $\overline{M}_w$ déterminées par diffusion de la lumière (*)

a/ Viscosité intrinsèque

Les valeurs de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ ont été déterminées à 25ºC dans le benzène (après une mise en solution de 5 minutes à 50ºC), en utilisant un viscosimètre du type UBBELHODE.Les masses moléculaires moyennes $\overline{M}_v$ (à partir desquelles nous avons

(*) Nous tenons à remercier à cette occasion M. STRAZIELLE pour l'aide précieuse et les discussions que nous avons eues au sujet de ces mesures.

obtenu la courbe de répartition (fig.(6)) ont été calculées par la relation de C. PRICE [28]

$$\log [\eta] = 0{,}686 \log M - 3{,}401 \quad ; \quad ([\eta] \text{ en dl.g}^{-1}) \qquad (21)$$

b/ Diffusion de la lumière

Les valeurs de la masse moléculaireeen poids $\overline{M_w}$ ont été déterminées par diffusion de la lumière dans le Méthanol à 25°C, les solutions ayant été dépoussiérées par ultracentrifugation ou par filtration. La faible quantité d'agrégats (révélée par la forme de la fonction de diffusion $P(\theta)$) n'affecte pas sensiblement ces déterminations ainsi que l'on révélé des mesures effectuées sur des solutions filtrées sur des couches dont la dimension moyenne des pores est différente.

c/ Masse moléculaire en nombre - Analyse quantitative

La détermination des masses moléculaires en nombre $\overline{M_n}$ est obtenue par un dosage des bouts de chaîne (terminaisons OH) suivant les méthodes de phosgénation ou d'acéthylation [49].

Ces méthodes présentent cependant des difficultés par suite de la nature hydrophile du polyoxyéthylène, et il est assez délicat de parvenir à des résultats concordants dès que la masse moléculaire dépasse une certaine valeur [29] ($M > 4000$). Pour de très faibles masses moléculaires (200 à 600), nous avons admis une erreur de l'ordre de 10 %.

Tableaux 5

5a. - Masses moléculaires des échantillons de POE

Origine et dénomination	$[\eta]$ (dl.g^{-1}) (*)	$10^{-3}\,\overline{M}_w$ (**)	(***) Q
H 1000	/	1,0	1,06
H 2000	0,073	2,0	1,08
N 4000	/	4,2	/
H 6000	0,158	6,55	1,12
H 10000	/	12,2	1,13
H 20000	0,342	18,9	1,14
H 30000	0,420	25,8	/
H 50000	0,499	31,8	1,28

5b. - Masses moléculaires des fractions de POE. Fractionnement POLYOX WSR 5L1

Fraction	$[\eta]$ (dl.g^{-1}) (*)	$10^{-3}\,\overline{M}_v$	(**) $10^{-3}\,\overline{M}_w$	$\sqrt{\langle s^2 \rangle}$ (Å)	(***) Q
f 10	0,088	2,55			
f 9	0,139	5,00			
f 8	0,204	9,00			
f 7	0,305	15,9			
f 6	0,576	41,2	44		1,50
f 5	0,890	78,0	77		1,70
f 4	1,53	175	/		1,90
f 3	3,02	450	360	350	
f 2	4,60	830	780	720	
f 1	/	/	1200	≃1100	
WSR 5L1	1,97	240	580	/	

(*) Viscosité intrinsèque dans le benzène (25°C)
(**) Diffusion de la lumière dans le méthanol (25°C)
(***) Chromatographie sur gélatine perméable.

PREMIERE PARTIE

COMPORTEMENT VISCOELASTIQUE DU POLYSTYRENE FONDU

Le Polystyrène atactique PS : $\left[CH_3 - (CH_2 - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} -)_p\ CH_3\right]$ est un polymère amorphe fréquemment étudié depuis de nombreuses années. Ce polymère , dont la température de transition vitreuse Tg est voisine de 100ºC , conserve - en prenant certaines précautions - une excellente stabilité thermique jusqu'à 230ºC environ.

La synthèse anionique d'échantillons faiblement polydispersés et de degré de polymérisation p allant de quelques unités monomères jusqu'à plusieurs dizaines de milliers, le fractionnement aisé et la facilité des mesures de masses moléculaires font du PS un matériau de choix pour l'étude des variations de la mobilité en fonction de la longueur de la chaîne (Chapitres 2 à 4).

De plus, grâce à la synthèse récente des Polystyrène branchés ainsi que des copolymères dont le PS constitue une des séquences, on peut aussi étudier la mobilité moléculaire en fonction des paramètres structuraux des assemblages macromoléculaires plus complexes. (Chapitre 5)

La majeure partie de cette étude concerne une série de 14 fractions de PS linéaire (cf.Tableau 4), nos résultats ayant été complétés par ceux de FOX et FLORY [30] et de FOX et ALLEN [31] dans le domaine des faibles masses ($M<3000$). Nos résultats ont été par ailleurs comparés à ceux de PLAZEK [32] et de TOBOLSKY et al.[21] obtenus avec des échantillons similaires aux nôtres. Bien que les techniques expérimentales utilisées par ces auteurs soient différentes de celle que nous avons utilisée, tous ces résultats constituent un ensemble cohérent permettant de prévoir le comportement viscoélastique du PS linéaire dans toute la gamme des masses

moléculaires (du dimère jusqu'aux masses voisines de 10^6), pour des températures comprises entre Tg et 230ºC.

Outre l'étude du comportement linéaire caractérisé par une valeur unique de η_o et un temps de relaxation τ_m (qui dépendent de la température et de la longueur des chaînes), nous avons étendu les mesures à des gradients de vitesse $\dot{\gamma}$ suffisamment grands pour lesquels la valeur de ces paramètres dépend aussi de la tension de cisaillement σ . Nous avons pu établir ainsi dans le domaine non-linéaire des relations entre les variations de η et de τ et la contrainte σ , qui détermine la déformation moléculaire.

Nous tenterons de séparer les différentes contributions dues respectivement à l'architecture de la macromolécule, à la mobilité des segments et, s'il y a lieu, à la déformation de la molécule.

Nous avons essayé de relier ces contributions à des paramètres de la structure moléculaire à l'aide de concepts physiques simples, afin de pouvoir généraliser à d'autres polymères les résultats particuliers obtenus avec le Polystyrène linéaire.

CHAPITRE 2

ECOULEMENT NEWTONIEN DU POLYSTYRENE LINEAIRE

Nous avons vu précédemment dans l'introduction (éq.2) que l'écoulement newtonien (ou linéaire) se caractérise par une valeur constante η_o du rapport de la contrainte σ et de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ (celle-ci étant égale au gradient de vitesse dans le cas du cisaillement simple).

Pour des fractions monodisperses de faible masse moléculaire ($M < 40\,000$), ce régime linéaire est couramment observé dans toute la gamme des gradients de vitesse réalisables avec notre appareil ($10^{-4} < \dot{\gamma} < 500\ sec^{-1}$)

Pour des masses intermédiaires ($40\,000 < M < 500\,000$), on peut observer, outre le régime linéaire, une déviation par rapport à celui-ci ; ce régime non-linéaire sera étudié dans le chapitre 4.

Enfin, pour des masses supérieures à 500 000, l'écoulement linéaire ne se manifeste que pour des gradients de vitesse $\dot{\gamma} < 10^{-4}\ sec^{-1}$ que nous n'avons pas pu atteindre. Pour ces échantillons, nous avons dû recourir à une extrapolation pour déterminer la valeur de η_o grâce à l'étude systématique de la déviation par rapport au régime newtonien pour des masses intermédiaires pour lesquelles sont obtenus les deux régimes d'écoulement.

2.1. Variations de la viscosité newtonienne en fonction de la Température et de la longueur des chaînes.

2.1.1. Variations thermiques de η_o

Les variations thermiques de η_o de nos 14 fractions de PS sont représentées sur la figure 7 .

Nous avons complété nos résultats dans le domaine des courtes chaînes ($< 3\,000$) par ceux de FOX et FLORY[30] (1670, 2080 et 2600) ainsi que ceux de FOX et ALLEN[31] (550 et 800) (*) obtenus au moyen d'un viscosimètre capillaire. Nous avons en outre indiqué les résultats de PLAZEK[32a] ($M = 46\,900$) obtenus par l'étude du fluage en torsion. Ces résultats prolongent le domaine de viscosité jusqu'à 10^{12} poises, valeur qu'il est impossible d'atteindre avec notre appareillage. On notera que le comportement de ce dernier échantillon est très voisin de celui de masse $M = 47\,500$, tout au moins dans l'intervalle commun de température ($120 < T < 160$º C). L'ensemble des résultats numériques concernant les variations de η_o pour nos échantillons est récapitulé en annexe III dans le Tableau A_1.

On peut noter sur cette figure 7 que les résultats couvrent le domaine de viscosité mesurable à l'aide du microconsistomètre (10^{-2} à 10^{9} poises). Par ailleurs, l'intervalle de température est limité à 230º C par suite de la décomposition des échantillons.

L'abcisse de la figure 7 représente l'inverse de la température absolue 1/T afin de mettre immédiatement en évidence

---

(*) Nous n'avons pas reporté sur la figure 7 tous les résultats expérimentaux de FOX et ALLEN[31], notre échelle de température (en abcisse) ayant été limitée à $T \simeq 75$ºC pour des raisons pratiques de représentation. Ces résultats ont cependant tous été considérés dans les calculs suivants.

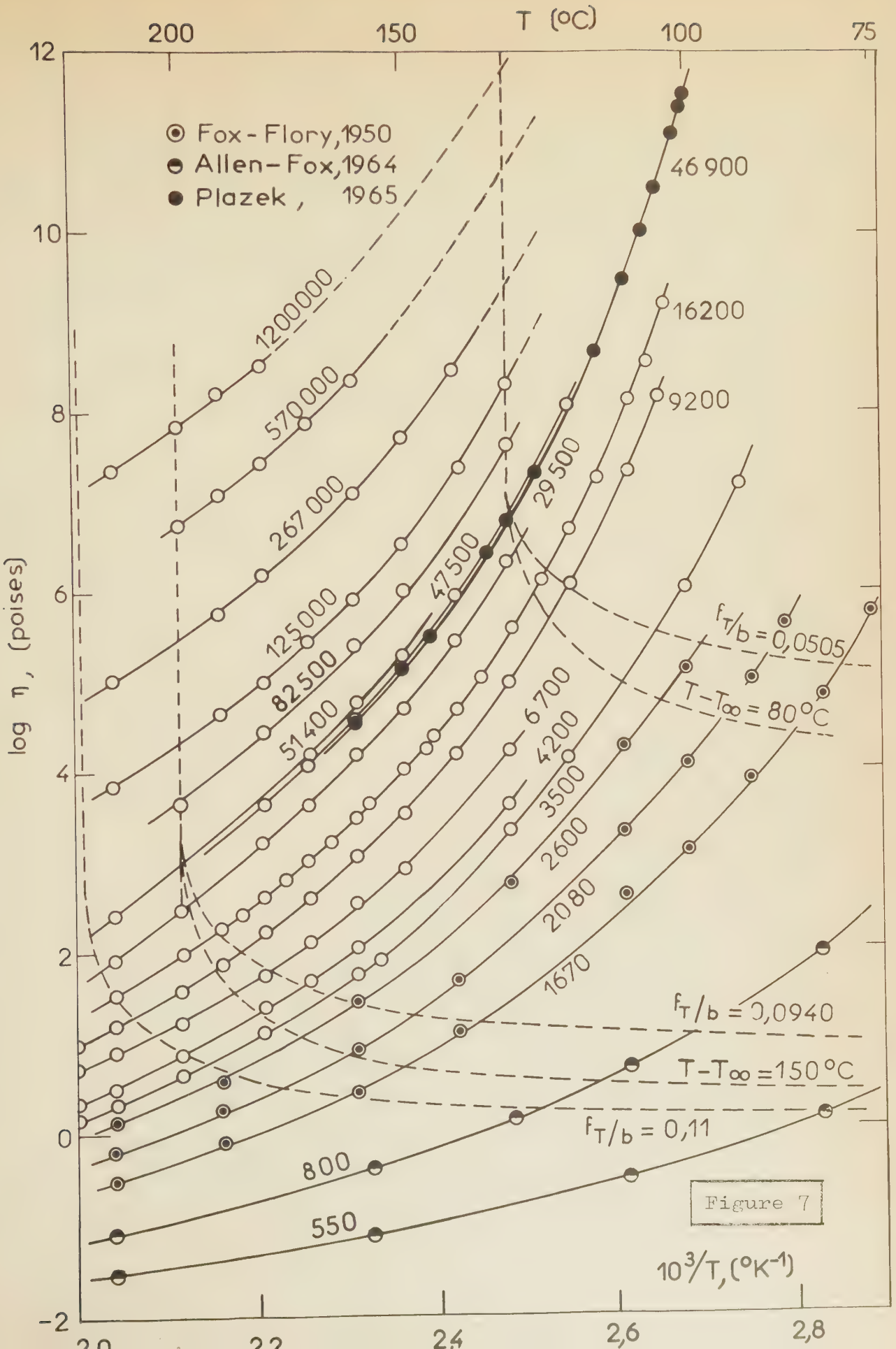

T (°C)
200
150
100
75
12
10
8
6
4
2
0
-2
log η, (poises)
Fox - Flory, 1950
Allen - Fox, 1964
Plazek, 1965
120000
570000
267000
125000
82500
51400
47500
29500
46900
16200
9200
6700
4200
3500
2600
2080
1670
800
550
$f_T/b = 0{,}0505$
$T - T_\infty = 80\,°C$
$f_T/b = 0{,}0940$
$T - T_\infty = 150\,°C$
$f_T/b = 0{,}11$
$10^3/T, (°K^{-1})$
2,0
2,2
2,4
2,6
2,8

Figure 7

la forte déviation de la variation thermique de η_o par rapport à l'expression d'ANDRADE [33] et d'EYRING [34]. Cette expression s'écrit (à pression constante) :

$$\ln \eta = A + E/RT \qquad (22)$$

où A est une constante $(A = \ln \eta_{T \to \infty})$

et E est l'énergie d'activation apparente :

$$E = R.\left[\partial \ln \eta / \partial (T^{-1})\right] \qquad (23)$$

R étant la constante des gaz parfaits.

On voit en effet que l'énergie d'activation E (proportionnelle à la pente des courbes de la figure 7 varie non seulement d'un échantillon à l'autre (à T constant), mais aussi pour un même échantillon, selon la température considérée. L'intervalle des variations de E s'étend d'environ 10 kcal/mole (faibles masses au voisinage de 200º C) à 200 kcal/mole (au voisinage de T_g).

Ce comportement est en fait très général pour la classe des liquides surfondus dont les polymères amorphes constituent un cas particulier. Aussi,la théorie d'EYRING qui conduit à la relation (22) est manifestement en défaut pour cette classe de liquides. Rappelons que EYRING [34] considère l'écoulement comme une succession de sauts d'unités structurales dans les "trous" que présente le réseau irrégulier des segments moléculaires.Ces sauts résultent de l'agitation thermique et l'énergie d'activation est assimilée à la barrière que constitue la cohésion moléculaire exercée par les molécules (segments) environnantes, sur l'unité structurale d'écoulement. Cette unité ne

peut échapper aux forces de cohésion que si elle possède une énergie cinétique E suffisante. (éq. 23)

Cette théorie suppose notamment que la probabilité de voisinage d'un trou est suffisamment élevée pour permettre le saut de l'unité d'écoulement possédant une énergie suffisante. Or, pour des liquides surfondus, la probabilité de voisinage d'un trou est de plus en plus faible lorsqu'on s'approche de la transition vitreuse. Aussi semble-t-il que cette probabilité de voisinage soit le facteur déterminant qui contrôle la fréquence des sauts contribuant à l'écoulement des liquides surfondus.

En suivant les idées de FRENKEL[1] (relatives à cette classe de liquides), il semble plus logique de relier la mobilité moléculaire à un paramètre structural plutôt qu'à la température seule . En effet, dans le domaine de température où le matériau peut adopter soit la structure du liquide, soit celle d'un cristal, les paramètres, qui contrôlent la nature des déformations irréversibles (écoulement ou déformation plastique) doivent dépendre essentiellement de la structure spécifique du matériau et non pas de la seule température. Plusieurs paramètres de structure ont été proposés pour rendre compte de ce comportement. Ces paramètres sont généralement liés à un paramètre thermodynamique du liquide[35-40] en excès par rapport à un état de référence fondamental, où la déformation visqueuse ne peut plus se produire. Aussi avons-nous tenté de représenter les résultats de la figure 7 en nous référant à l'excès de volume du liquide appelé souvent "volume libre" v_f [2] qui représente la différence entre le volume actuel v de l'échantillon et celui d'un état de référence v_o dont nous préciserons la nature par la suite.

En effet, DOOLITTLE a montré [35] qu'on peut représenter les variations thermiques de la viscosité des n - paraffines d'une manière plus précise que par l'équation d'EYRING[22] à l'aide de la relation

$$\ln \eta = a + b/f \qquad (24)$$

où f est la fraction libre de volume

et a (homogène à $\ln \eta$) est analogue au paramètre A défini par l'éq.(22) ; a représente la viscosité lorsque $f \rightarrow \infty$, c'est-à-dire lorsque les interactions moléculaires deviennent négligeables. Le paramètre b est un facteur de réduction du volume libre, sa valeur étant voisine de l'unité.

Les auteurs définissent la fraction libre de volume f de 3 manières différentes :

- DOOLITTLE [35] et WILLIAMS [37] écrivent :

$$f = (v-v_o)/\ v_o \ = \ (v/v_o) - 1 = \ v_f/v_o \qquad (25a)$$

où v est le volume spécifique de l'échantillon,

v_o un volume de référence relatif à un état fondamental (souvent appelé "volume occupé")

et $v_f = v-v_o$, le volume libre par gramme de polymère.

- On peut aussi écrire [41-43] :

$$f = (v-v_o)/\ v \ = \ 1 - (v_o/v) \ = \ v_f/v \qquad (25b)$$

où les variations du volume libre v_f sont rapportées au volume actuel v .

- On peut enfin écrire [44] :

$$f = \ln (v/v_o) \simeq (v-v_o)\ /v_o \qquad (25c)$$

Comme f est généralement inférieur ou de l'ordre de 0,1 sa valeur n'est que peu affectée par la définition particulière

que l'on adopte ; toutefois, les expressions de son coefficient de dilatation

$$\alpha_f = (\partial f / \partial T)_P \quad , \quad \text{deg.}^{-1}$$

seront différentes . On a en effet :

- d'après l'équation(25a) :

$$\alpha_f v_o = (\partial v / \partial T)_P - (\partial v_o / \partial T)_P . (1+f)$$
$$= \overline{\alpha} - \overline{\alpha}_o (1 + f) \qquad (26a)$$

où $\overline{\alpha}$ et $\overline{\alpha}_o$ sont les coefficients de température de v et v_o , mesurés en $cm^3 . g^{-1} . deg^{-1}$

- De la même façon, on déduit de l'équation (25b) :

$$\alpha_f v = \overline{\alpha}(1-f) - \overline{\alpha}_o \simeq (1-f) \left[\alpha - \alpha_o (1+f)\right] \qquad (26b)$$

- On obtient enfin à partir de l'équation (25c) :

$$\alpha_f = \alpha - \alpha_o \qquad (26c)$$

On doit noter ici qu'on ne peut pas admettre que les coefficients de dilatation définis par les équations (26a) et(26b), α_f , α et α_o (ou $\overline{\alpha}$ et $\overline{\alpha}_o$) sont tous les trois constants, car f varie avec la température. Seule la définition de f par l'équation (25c) conduit à une expression (26c) qui entraine la constance de α_f si α et α_o sont des invariants et réciproquement. Nous reviendrons sur l'importance de cette remarque lorsque nous comparerons α_f aux coefficients de dilatation du polymère (§ 2.1.4.b.)

que l'on adopte ; toutefois, les expressions de son coefficient de dilatation

$$\alpha_f = (\partial f / \partial T)_P \quad , \quad \text{deg.}^{-1}$$

seront différentes . On a en effet :

- d'après l'équation(25a) :

$$\alpha_f v_o = (\partial v / \partial T)_P - (\partial v_o / \partial T)_P . (1+f)$$
$$= \overline{\alpha} - \overline{\alpha}_o (1 + f) \qquad (26a)$$

où $\overline{\alpha}$ et $\overline{\alpha}_o$ sont les coefficients de température de v et v_o , mesurés en $cm^3 . g^{-1} . deg^{-1}$

- De la même façon, on déduit de l'équation (25b) :

$$\alpha_f v = \overline{\alpha}(1-f) - \overline{\alpha}_o \simeq (1-f) \left[\alpha - \alpha_o (1+f)\right] \qquad (26b)$$

- On obtient enfin à partir de l'équation (25c) :

$$\alpha_f = \alpha - \alpha_o \qquad (26c)$$

On doit noter ici qu'on ne peut pas admettre que les coefficients de dilatation définis par les équations (26a) et(26b), α_f , α et α_o (ou $\overline{\alpha}$ et $\overline{\alpha}_o$) sont tous les trois constants, car f varie avec la température. Seule la définition de f par l'équation (25c) conduit à une expression (26c) qui entraine la constance de α_f si α et α_o sont des invariants et réciproquement. Nous reviendrons sur l'importance de cette remarque lorsque nous comparerons α_f aux coefficients de dilatation du polymère (§ 2.1.4.b.)

Avant d'exposer l'application de la relation de DOOLITTLE (éq. 24) à nos résultats expérimentaux, rappelons que cette expression a été justifiée théoriquement par COHEN et TURNBUL [45] sur la base d'une théorie statistique simple faisant intervenir la probabilité de voisinage d'un site vacant (de volume v_o) comme facteur déterminant dans le changement des configurations moléculaires contribuant à l'écoulement. A l'opposé des vues d'EYRING[34], cette théorie néglige totalement les forces d'interaction moléculaire; le facteur de réduction b du volume libre représente un facteur de chevauchement du volume libre associé aux unités d'écoulement, sa valeur étant comprise entre 0,5 et 1.

2.1.2. Méthode de détermination des paramètres contrôlant la mobilité des chaînes.

En admettant que la fraction libre de volume, définie par les éqs.(25) varie - comme le volume v - linéairement avec la température, (tout au moins pour $T > T_g$ où le liquide est en équilibre thermodynamique), on peut écrire :

$$f = f_g + \alpha_f (T-T_g) \geqslant 0 \qquad (27)$$

où f_g est la valeur particulière de f à T_g (cette température jouant ici le rôle d'une température de référence) ,

et α_f est le coefficient de dilatation de f: $(\partial f/\partial T)_P$ (éqs. 26)

En notant que f s'annule pour une température

$$T_\infty = T_g - f_g / \alpha_f \qquad (28)$$

où $v = v_o$ et où , d'après la relation de DOOLITTLE (éq.24) la viscosité serait infiniment grande ,

on peut écrire l'équation (24) sous la forme :

$$\ln \eta = a + b / \alpha_f (T - T_\infty) \qquad (29)$$

Cette équation est similaire à celle proposée par VOGEL[46] et utilisée avec succès par d'autres auteurs [43,47,48] pour représenter la variation thermique de la viscosité des liquides surfondus. VOGEL englobe le rapport constant b/α_f en un paramètre B unique (dont la dimension est une température) en écrivant:

$$\ln \eta = a + B/(T - T_\infty) \qquad (30)$$

Dès lors on peut tenter une représentation des résultats de la figure 7 en fonction de $(T-T_\infty)^{-1}$ et d'en déduire les valeurs des paramètres a et b . Pour ce faire, il convient de choisir judicieusement la température T_∞ qui transforme les courbes de la figure 7 en des droites de pente B (éq.30) . Dans ce choix, on est guidé par le fait que T_∞ doit être inférieure à Tg (cf.éq.28) et que pour la plupart des polymères, $T_g - T_\infty$ est de l'ordre de 50º C.[2]

Deux méthodes peuvent être utilisées indépendamment pour déterminer en première approximation la valeur de T_∞ . La première méthode consiste à rectifier les courbes de log η_o en fonction de $(T-T_\infty)^{-1}$ en encadrant la valeur optima de T_∞ . La seconde consiste à représenter les résultats selon une méthode préconisée par WILLIAMS, LANDEL et FERRY que nous décrivons plus loin.

a/ En adoptant la première procédure (MILLER[47]), on voit effectivement d'après la fig. 8 relative à l'échantillon M = 16200 qu'en représentant log η_o en fonction de $(T-T_\infty)^{-1}$, on obtient des courbes dont la courbure est positive ou négative, selon que la valeur respective de T_∞ est inférieure ou supérieure à la

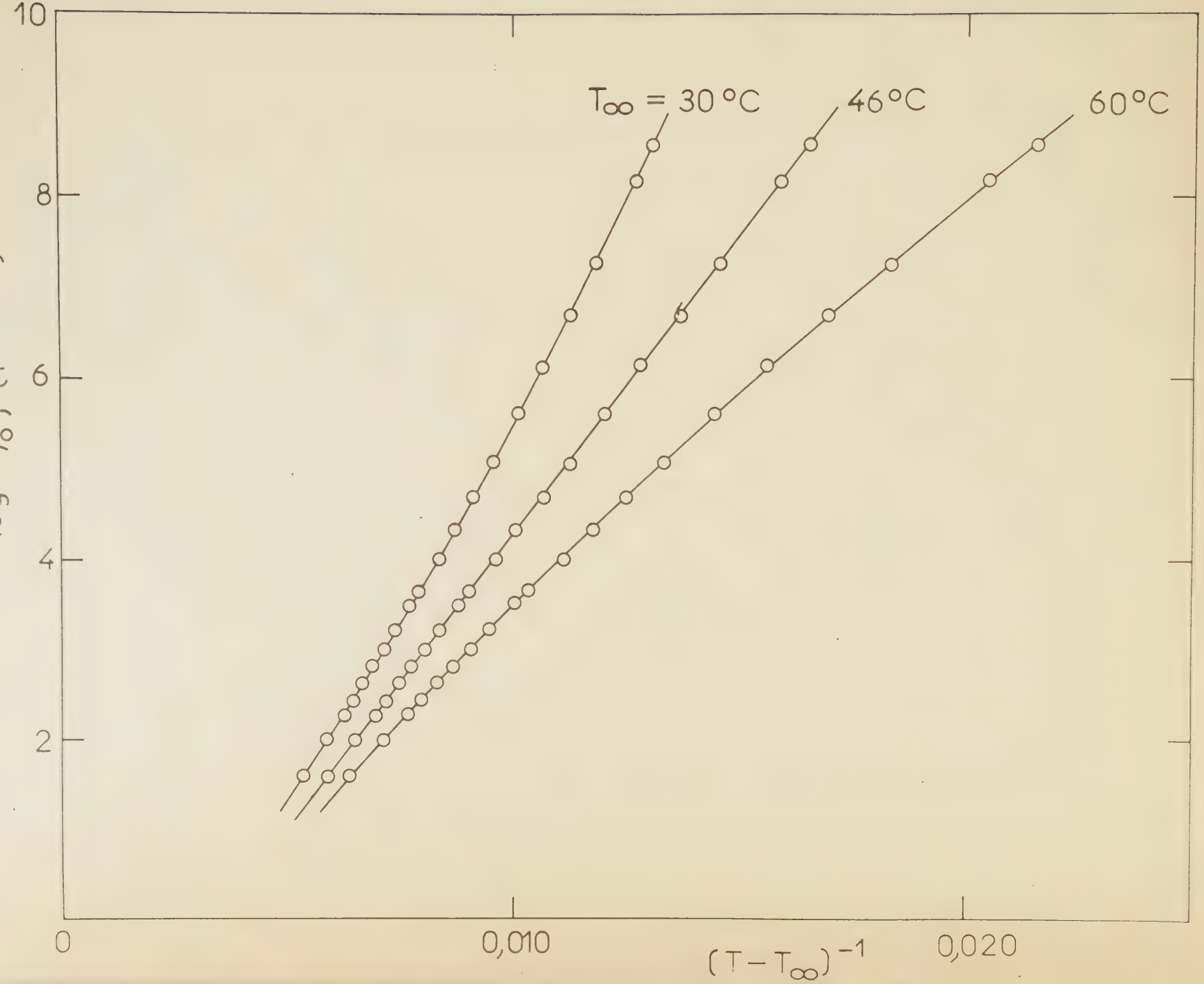

10
8
6
4
2
log η_o, (poises)
T_∞ = 30 °C
46 °C
60 °C
0
0,010
0,020
$(T-T_\infty)^{-1}$

Figure 8

valeur optima, pour laquelle $\log \eta_o$ est une fonction linéaire de T_∞ .

Cette méthode de tâtonnement ne permet pas cependant de préciser la valeur optima de T_∞ dans un intervalle de 8 à 10ºC. En effet, par suite de la dispersion des valeurs de η_o, les courbes peuvent être (dans cet intervalle de T_∞) confondues avec des droites. Aussi convient-il de préciser la valeur de T_∞ en minimisant les écarts types (*) S_a et S_B sur l'ordonnée à l'origine a et sur la pente B de cette droite en effectuant des calculs de moindres carrés de 0,5º en 0,5ºC autour de la valeur probable de T_∞ . Nous avons pour ce faire, utilisé un calculateur électronique (OLIVETTI - Programma 101) pour lequel nous avons établi le programme d'un tel calcul.

La figure 9 montre les résultats de ces calculs effectués (pour M = 16200) en adoptant pour T_∞ des valeurs successives variant de 0,5º en 0,5º C, dans l'intervalle critique de température où la méthode graphique est peu sensible. On voit que les deux écarts types S_a et S_B sont minima pour une même température $T_\infty = 46 \pm 0{,}5º$ C , ce qui démontre que les variations thermiques de la viscosité peuvent effectivement être représentées par l'équation de VOGEL (éq.30), tout au moins dans l'intervalle des températures étudiées. En effet, s'il n'en était pas ainsi, il n'y aurait aucune raison pour que les écarts-types des deux paramètres a et B soient minima pour une même température T_∞ (**)

(*) définis par $$\sqrt{\frac{\sum X^2 - (\sum X)^2/N}{N-1}}$$

(**) Pour les échantillons de FOX et ALLEN[31], nous avons effectivement trouvé entre les deux minima un écart pouvant atteindre 3ºC, dû à des valeurs de η_o mesurées en dehors du domaine de validité de l'équation de VOGEL; nous reviendrons plus loin (voir remarque p.47) sur les limites de ce domaine. Aussi avons-nous dû éliminer les valeurs de η_o correspondant aux températures les plus élevées jusqu'à obtenir la même valeur de T_∞ pour les minima de S_a et S_B.

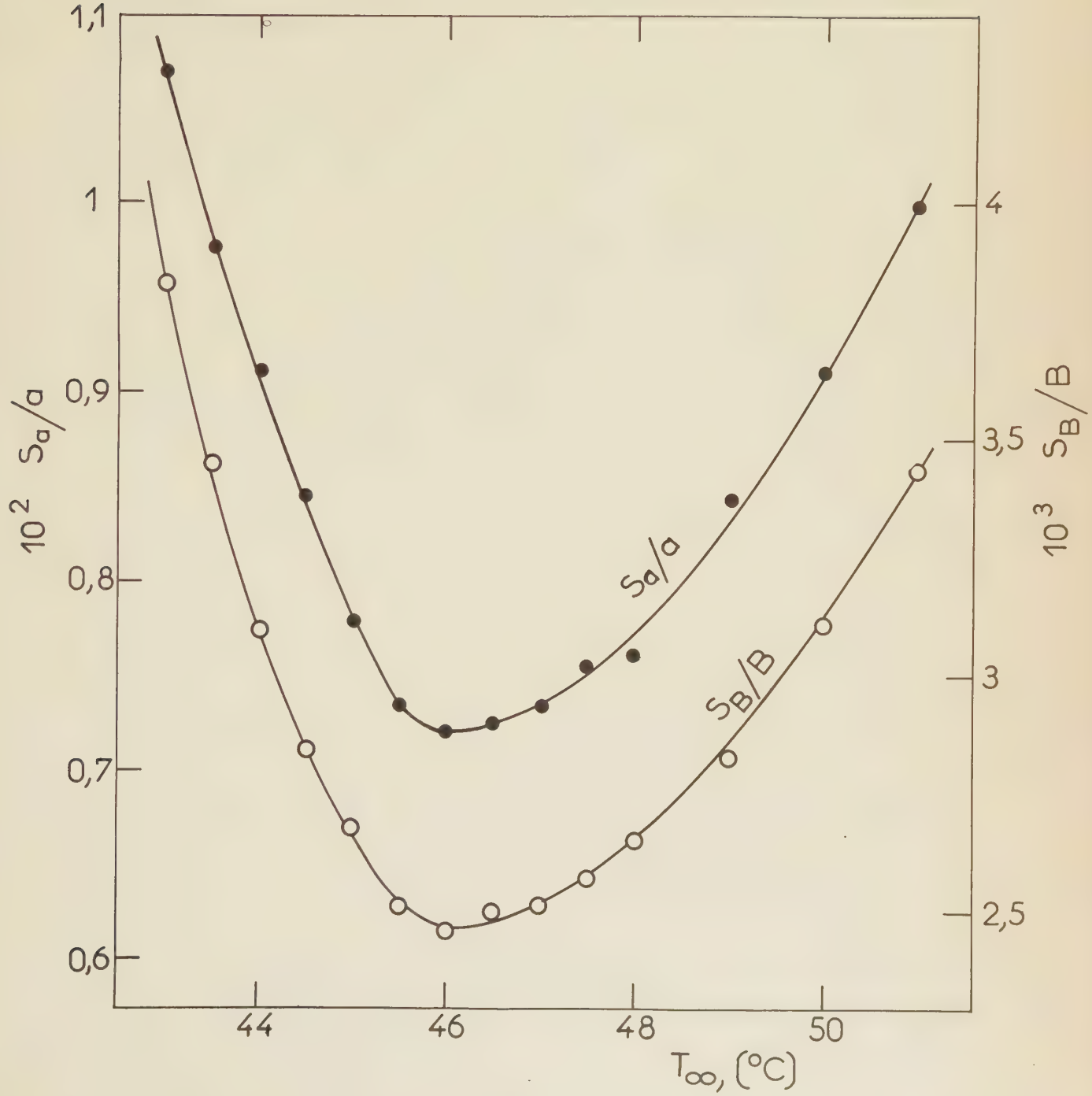

1,1
1
0,9
0,8
0,7
0,6
10^2 S_a/a
4
3,5
3
2,5
10^3 S_B/B
S_a/a
S_B/B
44
46
48
50
T_∞, (°C)

Figure 9

b/ Avant d'étudier les variations, avec la longueur des chaînes, des paramètres a, B et T_∞ , ainsi que ceux de volume libre f et α_f qui leur sont liés, nous décrirons ici un second procédé, préconisé par WILLIAMS, LANDEL et FERRY [36] qui permet la détermination des valeurs optima de ces paramètres.

Au lieu de considérer les variations thermiques de la viscosité en fonction de la température, on peut étudier celles du rapport des viscosités

$$r_s = \eta_o(T) / \eta_o(T_s) \equiv \eta / \eta_s \qquad (31a)$$

où T_s est une température de référence choisie conventionnellement dans l'intervalle des températures étudiées. En effet, on peut écrire pour ce rapport (éq. 24), les indices s se référant à la température T_s :

$$\log (\eta / \eta_s) = \log r_s = (b/2{,}303) (1/f - 1/f_s) \qquad (31b)$$

où (éq. 26) :

$$f = f_s + \alpha_f (T - T_s)$$

c'est-à-dire

$$\log r_s = (b/ 2{,}303\ f_s) (T_s-T) / \left[(f_s/ \alpha_f) + T-T_s\right]$$

$$= - c_1^s (T-T_s) / (c_2^s + T-T_s) \qquad (32)$$

qui est l'équation de WILLIAMS, LANDEL ET FERRY (équation WLF), où la valeur des constantes c_1^s et c_2^s dépendent de la température de référence T_s choisie.

D'après l'équation de VOGEL (éq.30) le rapport r_s s'exprime

$$\log r_s = (B/ 2{,}303) \left[1/(T-T_\infty) - 1/(T_s-T_\infty)\right]$$

ou encore

$$\log r_s = (B/2{,}303) \cdot \frac{(T-T_s)/(T_s-T)}{T_s-T+T-T_s}$$

$$= -c_1^s (T-T_s) / (c_2^s + T - T_s) \qquad (33)$$

Cette relation est de la même forme que celle proposée par WLF (éq. 32). Aussi peut-on aisément déduire des relations d'équivalence entre les différents paramètres qui entrent dans les équations de VOGEL et de W L F , ainsi que ceux caractérisant le volume libre. On a en effet, par identification des éqs.(32) et (33) :

$$c_1^s = b/2{,}303\, f_s = B/2{,}303\, (T_s-T_\infty) \qquad (34a)$$

$$c_2^s = f_s / \alpha_f = T_s - T_\infty \qquad (34b)$$

$$c_1^s . c_2^s = B/2{,}303 = b/2{,}303\, \alpha_f \qquad (34c)$$

L'intérêt de l'équation W L F réside dans le fait qu'elle permet de déterminer les constantes c_1^s et c_2^s et partant T_∞ et B sans itération. On peut écrire en effet l'équation (32) sous la forme :

$$-(T-T_s)/\log r_s = c_2^s/c_1^s + (1/c_1^s)(T-T_s) \qquad (35)$$

Donc, en représentant $(T_s-T)/\log r_s$ en fonction de $T-T_s$, on doit obtenir une droite dont la pente et l'intercept à $r_s = 1$ sont respectivement les valeurs de c_2^s/c_1^s et $1/c_1^s$. On déduit aisément les valeurs des paramètres de VOGEL et du volume libre en utilisant les relations d'équivalence (éqs.34) données précédemment.

A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure (10) les variations de $(T_s-T) \log r_s$ en fonction de $T-T_s$ (M = 16 200),

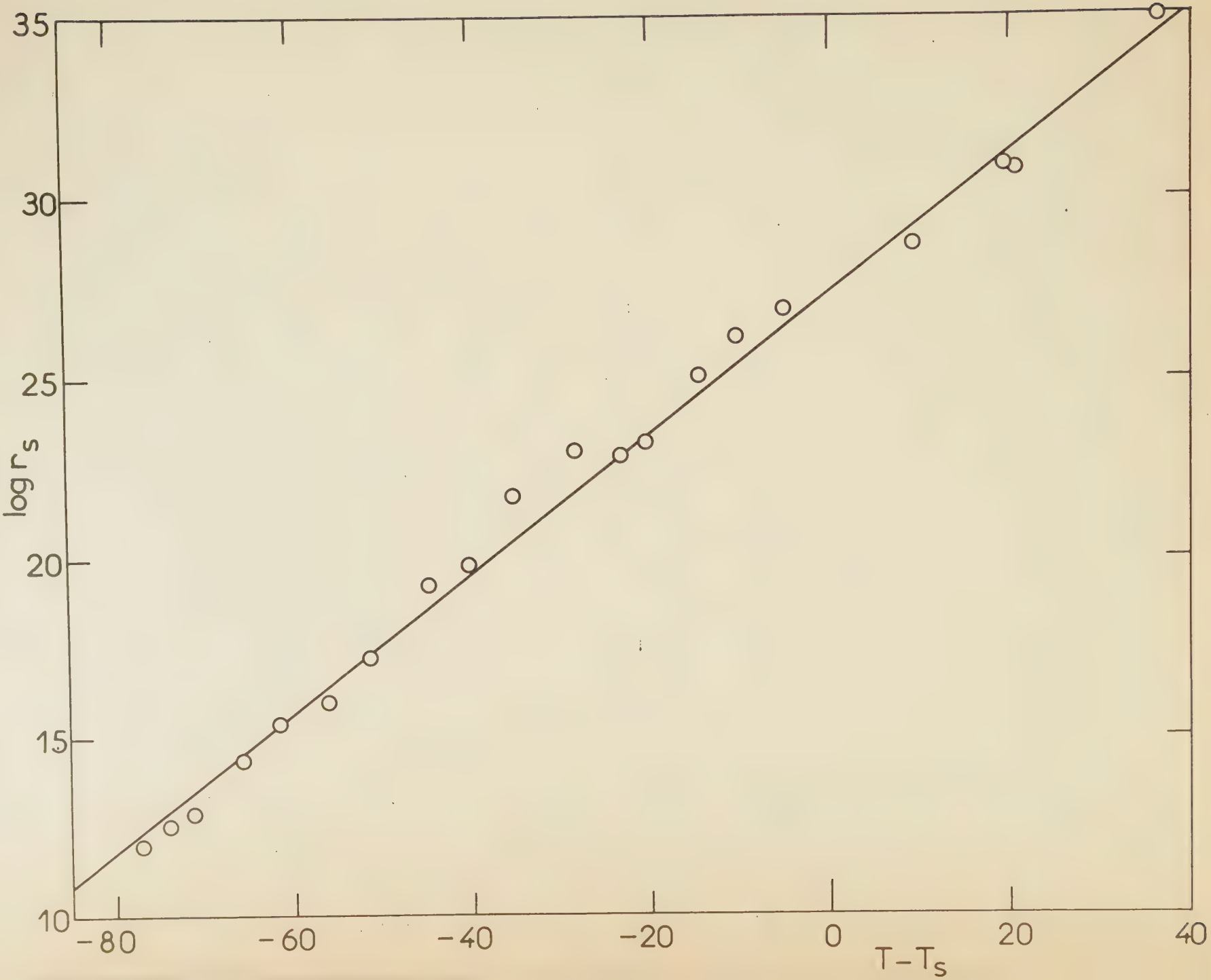


Figure 10

T_s étant égale à 185,4º C. On notera que cette représentation est beaucoup plus sensible aux erreurs expérimentales que la précédente les points de la figure 10 étant beaucoup plus dispersés que ceux représentés sur la figure (8). L'erreur est surtout sensible au voisinage de $T - T_s = 0$, par suite de l'indétermination du rapport $(T_s - T) / \log r_s$ lorsque $r_s = 1$.

On peut se demander dans quelle mesure le choix de la température T_s affecte les valeurs numériques des différents paramètres précédemment définis. Nous avons porté dans le tableau (6) les valeurs de c_1^s, c_2^s, $c_1^s c_2^s$ et T_∞ calculées en changeant systématiquement la valeur de T_s choisie dans tout l'intervalle des températures de mesure.

Notons à ce propos qu'il existe une relation très simple entre les constantes c_1^s , c_2^s et $c_1^{s'}$, $c_2^{s'}$ respectivement associées à des températures de référence T_s et T'_s .

En effet, on peut montrer que l'on a :

$$c_1^{s'} . c_2^{s'} = c_1^s . c_2^s = B/ 2{,}303 \qquad (36a)$$

$$c_2^{s'} = c_2^s - (T_s - T'_s) = T'_s - T_\infty \qquad (36b)$$

Il est clair que les relations d'équivalence (éqs.34) restent valables, quelle que soit la température de référence, à condition de remplacer tous les indices s par les indices s'. On peut adopter en particulier la température de transition vitreuse, T_g , même si les mesures n'ont pas été étendues jusqu'à cette température. Les paramètres caractéristiques correspondant à T_g seront alors c_1^g, c_2^g et f_g/b .

Tableau 6

T_s (°C)	$\lambda 10^3$	$\mathcal{C}_1^s$	$\mathcal{C}_2^s$ (deg.)	T_∞ (°C)	B/2,303 (deg.)
216,8	4,59	3,61	166,7	50,1	602
200,2	8,49	4,29	155,6	44,6	668
190	6,24	4,54	143,4	46,6	651
185,4	8,25	4,70	138,7	46,7	652
180,4	4,80	5,10	139,6	40,8	712
175,6	3,74	5,21	133,4	42,2	694
170,5	3,32	5,34	126,7	43,8	676
165,8	4,47	5,56	122,2	43,6	679
160	5,92	6,16	122,2	37,8	753
157	6,86	6,31	120,1	36,9	757
150	9,90	6,01	102,3	47,7	615
140	5,39	6,89	94,1	45,9	648
129,2	3,16	7,74	80,3	48,9	621
124,2	3,00	8,61	79,7	44,5	686
119	1,41	9,08	74,5	44,5	677
114,6	1,73	9,49	68,1	46,5	646
108,9	1,73	10,40	62,2	46,7	646
106,4	1,73	10,74	60,3	46,1	648

Tableau 7 : Paramètres de l'équation de VOGEL . (PS.)

10^{-5} M	a/2,303	$S_{a/2,303}$	B/2,303 (deg.)	$T_\infty \pm 0,5$ (°C)
0,0055	-3,91	0,04	512	-48,6
0,0080	-3,68	0,07	570	-22
0,0167	-3,40	0,15	639	2,6
0,0208	-3,36	0,08	637	14,6
0,026	-3,25	0,07	619	25,8
0,035	-3,15	0,04	646	28,2
0,042	-2,95	0,05	659	33,1
0,067	-2,80	0,05	658	38,0
0,092	-2,65	0,03	647	43,8
0,162	-2,25	0,016	654	46,0
0,295	-2,08	0,03	674	48,8
0,380	-1,82	0,04	695	48,5
P 0,469	-1,52	0,03	682	47,4
0,475	-1,65	0,03	689	49,1
0,514	-1,48	0,04	680	49,0
0,825	-0,75	0,04	685	50,0
1,25	-0,20	0,04	680	49,9
2,67	0,97	0,05	686	51,0
5,70	2,10	0,06	685	51,9
12,3	3,25	0,06	690	50,0

Tableau 8

10^{-5} M	$10^4\ \alpha_f/b$ (deg^{-1})	T_g (°C)	$10^2(f_g/b)$	T_g^* (°C)	$10^2(f_g^*/b)$	T_g^*/T_∞	$T_g^*-T_\infty$ (deg.)	$10^4\ \alpha_f^*/b$ (deg^{-1})
0,0055	8,47	/	/	-16,4	2,73	1,142	32,2	8,45
0,0080	7,60	/	/	13,4	2,76	1,143	35,4	7,62
0,0167	6,79	40,3	2,56	43,9	2,81	1,150	41,3	6,78
0,0208	6,81	52,0	2,54	56,1	2,82	1,143	41,5	6,83
0,0260	7,01	61,5	2,49	66,4	2,84	1,135	40,6	7,03
0,0350	6,72	71,4	2,90	70,8	2,86	1,145	42,6	6,76
0,0420	6,58	76,2	2,97	77,2	2,90	1,143	44,1	6,57
0,067	6,60	85,1	3,10	82,9	2,93	1,141	44,9	6,62
0,092	6,70	89,1	3,04	88,3	2,90	1,138	44,5	6,73
0,162	6,64	93,0	3,12	91,7	3,04	1,142	45,7	6,60
0,295	6,45	96,6	3,08	96,6	3,08	1,148	47,8	6,46
0,380	6,33	97,0	3,10	97,4	3,09	1,152	48,9	6,29
P 0,469	6,34	97,9	3,21					
0,475	6,29	97,9	3,18					
0,514	6,38	98,1	3,10					
0,825	6,36	98,8	3,15		3,12	1,154	50,0	6,33
1,25	6,38	99,2	3,14					
2,67	6,32	99,6	3,08					
5,70	6,33	99,8	3,10					
12,0	6,29	99,9	3,14					

Le Tableau (6) montre que le coefficient de corrélation linéaire λ(*) des droites définies par l'équation (35) varie d'une manière aléatoire. Cette variation est dûe essentiellement à l'erreur de mesure faite sur la valeur de η_o à la température de référence T_s .

La même variation se reflète aussi sur les valeurs des coefficients c_1^s, c_2^s et T_∞ ,ainsi que sur $c_1^s\, c_2^s = B/2{,}303 = b/2{,}303\alpha_f$ (éq. 34). Aussi, la méthode d'identification fondée sur l'équation W.L.F. (éq.(35) fig. 10) conduit-elle à une indétermination de l'ordre de $\pm$ 5ºC sur les valeurs de T_∞ , comparable à celle obtenue avec la méthode graphique décrite à propos de la figure 8 .

Ces deux méthodes ne constituent donc que des premières approximations que l'on peut améliorer en utilisant la méthode d'itération numérique (décrite à propos de la figure 9), cette dernière permet, en effet, de préciser la valeur optima de T_∞ avec une erreur dix fois moindre.

La méthode préconisée par W.L.F. étant plus commode que la méthode de graphique (fig. 8), il convient de l'adopter pour déterminer T_∞ en première approximation ; on précisera ensuite cette valeur par la méthode d'itération.

(*) Le coefficient de corrélation linéaire λ est défini par

$$\lambda = \frac{\sum_{i=1}^{N} (x_i - \langle x \rangle)(y_i - \langle y \rangle)}{\sqrt{\sum_{i=1}^{N} (x_i - \langle x \rangle)^2}\sqrt{\sum_{i=1}^{N} (y_i - \langle y \rangle)^2}}$$

où $\langle x \rangle = (1/N) \sum_{i=1}^{N} x_i$; $\langle y \rangle = (1/N) \sum_{i=1}^{N} y_i$

La valeur de T_∞ étant connue, on détermine aisément les paramètres a et B (éq.30) en portant $\log \eta_o$ en fonction de $(T-T_\infty)^{-1}$.

En procédant de cette manière avec les résultats présentés sur la figure 7 , on obtient ainsi une famille de droites (*) représentées sur la figure 11 . On peut noter que ces droites sont sensiblement parallèles pour des masses moléculaires supérieures à environ 40 000, cependant que leur pente B diminue appréciablement avec M pour des masses plus faibles, comme le montre le Tableau 7 où sont récapitulées les valeurs optima des paramètres a, B et T_∞ .

Avant de discuter les variations de ces paramètres avec la longueur des chaînes, il est intéressant de noter qu'en représentant $\log \eta_o$ en fonction de b/f_T [(ou de $B/(T-T_\infty)^{-1}$], comme le suggère l'équation de DOOLITTLE (éq.24) on obtient encore une famille de droites (fig.12) dont la pente est cette fois indépendante de la masse moléculaire, et a pour valeur 1/2,303, conformément à l'équation (24) (**)

Les paramètres de volume libre α_f/b et f/b ont été calculés à partir de relations d'équivalence (éqs.34). Afin de

---

(*) Pour les 2 échantillons M = 550 et 800, on peut noter que les valeurs de η_o correspondant aux températures les plus élevées, s'écartent sensiblement des droites, indiquant ainsi la limite de validité de l'équation de VOGEL (éq.30). Rappelons que nous n'avons pas tenu compte de ces valeurs de η_o pour déterminer les paramètres a, B et T_∞ .

(**) Notons que les écarts signalés à propos de la fig. 4 pour les 2 échantillons de FOX et ALLEN[31] se retrouvent aussi sur la fig. 12 Cet écart se manifeste pour une même valeur critique de f/b ($\simeq$ 0,1 à laquelle correspondent des valeurs de $T-T_\infty$ et de T très différentes. Il semble donc que les équations de VOGEL (éq.30) et de DOOLITTLE (éq.24) cessent d'être valables au delà d'une valeur critique de f/b. Cette observation est confirmée par celle d'autres auteurs [43,49] qui ont étudié les variations de la mobilité d'hydrocarbures aromatiques surfondus dans un large domaine de température.

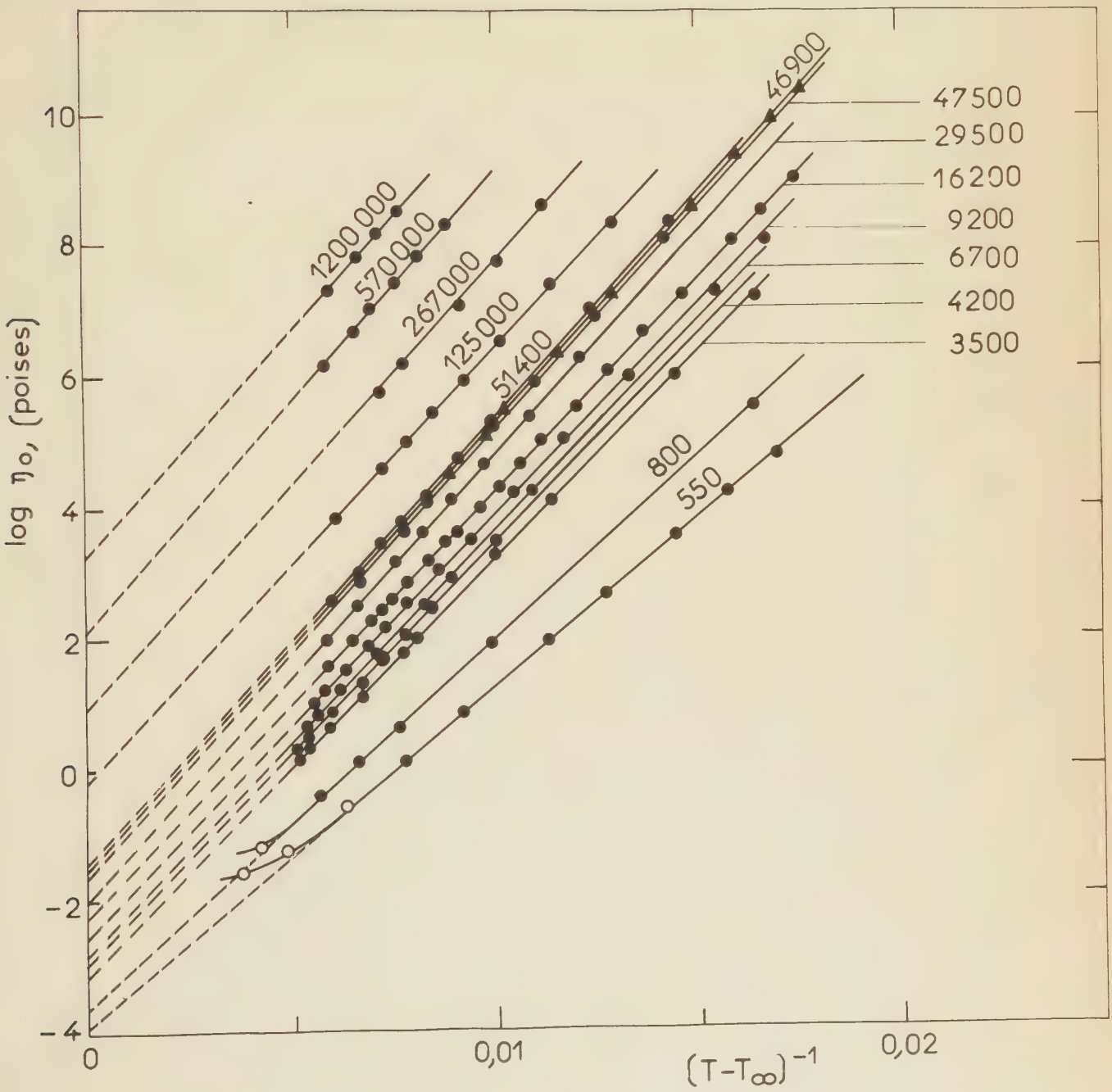

log η₀, (poises)
10
8
6
4
2
0
-2
-4
0
0,01
0,02
(T-T∞)⁻¹
1200000
570000
267000
125000
51400
46900
47500
29500
16200
9200
6700
4200
3500
800
550

Figure 11

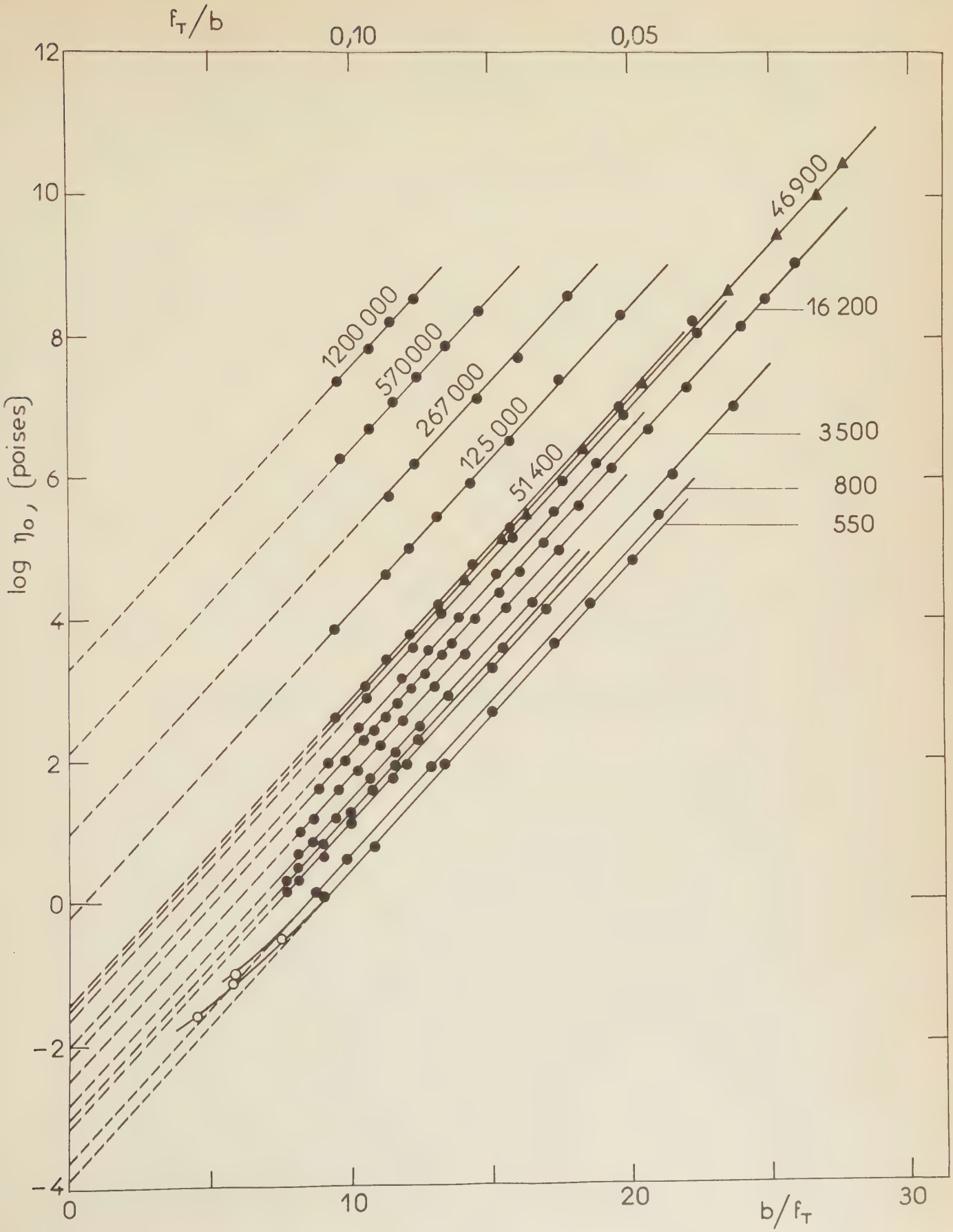

f_T/b
0,10
0,05
12
10
8
6
4
2
0
−2
−4
log η_o, (poises)
1200 000
570000
267 000
125 000
51400
46900
16 200
3500
800
550
0
10
20
30
b/f_T

Figure 12

pouvoir comparer les différents échantillons, nous avons choisi comme température de référénce celle de leur transition vitreuse T_g, à laquelle correspond la fraction libre de volume

$$f_g = f_s + \alpha_f (T_g - T_s) \qquad \text{(cf.éq. 27)}$$

Les valeurs de T_g adoptées ici, ont été calculées à partir d'une équation empirique proposée par FOX et FLORY[30] :

$$T_g = 100 - 10^5/M \qquad (37)$$

équation sur laquelle nous reviendrons ultérieurement (cf. § 2.1.3.) Le Tableau (8) renferme les valeurs de α_f/b , T_g et f_g/b calculées dans ces conditions.

Rappelons que l'intercept à $b/f = 0$ des droites de la figure (12), représente (cf.éq.24): $\log \eta_o = a/2{,}303$.

2.1.3. Influence de la longueur des chaînes.

La figure 13 représente l'équation de ce paramètre a , en fonction de log M . Nous y avons inclu , non seulement les résultats obtenus avec les 20 échantillons de la figure 7 mais aussi ceux rapportés par MILLER[47] (points noirs) qui correspondent aux mesures de FOX et FLORY [30] sur 9 échantillons qui ne sont pas représentés sur la figure 7 , dont les masses varient de 3 000 à 134 000. MILLER analyse les variations thermiques de la viscosité à l'aide de l'équation de VOGEL (éq.30) et détermine le paramètre T_∞ par la méthode graphique de première approximation, décrite à propos de la figure 8 . Ces valeurs coïncident pratiquement avec celles que l'on déduit (éq.28) des valeurs de α_f et de f_g données par WILLIAMS[37] auparavant, valeurs qui ont certainement guidé le choix de MILLER.

Comme nos valeurs de α_f/b et f_g/b sont en excellent accord avec celles de WILLIAMS, il n'est pas étonnant qu'il en soit de même des valeurs de a rapportées par MILLER, qui coïncident pratiquement avec celles de WILLIAMS.

La figure 13 montre que a varie linéairement avec $\log M$

$$a = a_c + \nu \ln (M/M_c) \qquad (38a)$$

où $$a_c = -2,303 \times 1,95 = -4,49 \qquad (38b)$$

pour une masse moléculaire critique

$$M_c = 37\,500 \pm 2\,000$$

le paramètre ν prenant 2 valeurs distinctes (*) de part et d'autre de M_c :

$$\nu_1 = 1,10 \pm 0,03 \quad ; \quad M < M_c \qquad (39a)$$

$$\nu_2 = 3,45 \pm 0,05 \quad ; \quad M > M_c \qquad (39b)$$

Ce brusque changement de pente dans la variation de a, est attribué généralement aux enchevêtrements moléculaires, et correspond au comportement limite, pour des masses très élevées, d'un modèle théorique proposé par BUECHE[50]. Cependant, à l'heure

---

(*) En tenant compte du facteur de réduction entropique ρT (où ρ est la densité à la température T) qui résulte de l'élasticité caoutchouteuse, c'est-à-dire en représentant $\eta_o/T\rho$ au lieu de η_o, l'exposant ν_1 prend une valeur un peu plus faible ($1,08 \pm 0,03$) la valeur de ν_2 restant inchangée.

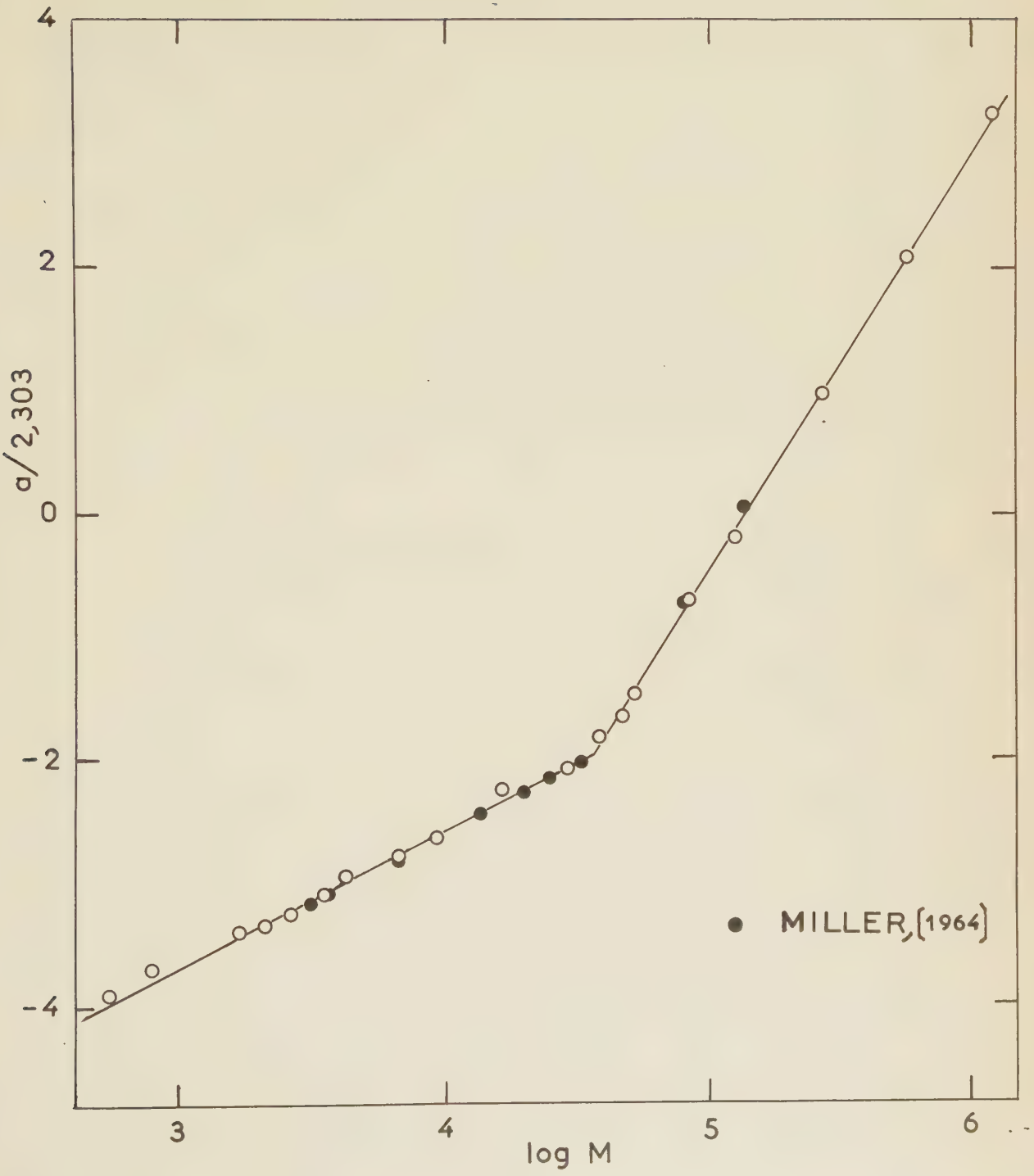


Figure 13

actuelle, aucune des théories ne permet de prévoir une cassure nette (séparant 2 types d'interactions hydrodynamiques) pour une masse moléculaire critique dont la valeur est pratiquement indépendante de la température (ou du volume libre). Or, ce comportement du PS linéaire, est analogue à celui de la plupart des polymères étudiés jusqu'à présent ; on trouve notamment les mêmes exposants ν de part et d'autre de la masse moléculaire critique M_c qui semble liée à une constante universelle[48] (voir page 55).

Dès lors, puisque $\log \eta_o = (a/2{,}303) + b/2{,}303\ f$, (cf.fig.12) à volume libre constant, les variations de $\log \eta_o$ en fonction de M seront similaires à celles de la figure (13), à une translation près ($=b/2{,}303\ f$) le long de l'axe des ordonnées. On doit notamment avoir pour les pentes $(\partial \log \eta_o / \partial \log M)$ à volume libre constant :

$$\left(\partial \log \eta_o / \partial \log M \right)_f = 3{,}45 \quad ; \quad M > M_c \qquad (40a)$$

et

$$\left(\partial \log \eta_o / \partial \log M \right)_f = 1{,}10 \quad ; \quad M < M_c \qquad (40b)$$

On peut donc admettre que la variation de $a/2{,}303$ en fonction de $\log M$ (fig.13) représente essentiellement la contribution, à la viscosité, d'un facteur structural intrinsèque de la macromolécule, la contribution de la température pouvant être caractérisée par le facteur de translation $b/2{,}303\ f$.

On peut montrer que la relation (40a) est encore valable à $T-T_\infty$ ou à T constant, puisque l'on a (éqs.24,26,29) :

$$\ln \eta_o - a = B/(T-T_\infty) = b/f = b \Big/ \left[f_g + \alpha_f (T-T_g) \right] = b/\ \alpha_f\ (T-T_\infty) \qquad (41)$$

Comme, d'après les Tableaux (7) et (8) les valeurs de B et T_∞ , d'une part, de f_g/b , α_f/b et T_g d'autre part, sont pratiquement indépendantes de M, pour $M > M_c$, $\ln \eta_o - a$ ne dépend que de T. En effet, à une valeur particulière de la température, correspond une valeur constante de $T-T_\infty$ et de f/b , quel que soit M . Réciproquement, dans ce domaine de masse moléculaire, on peut faire correspondre à une valeur particulière de f/b une valeur constante de $T-T_\infty$ ou de T , indépendamment de M . De la sorte, à T ou à $T-T_\infty$ constants, les variations de η_o en fonction de M sont encore identiques à celles de a ; ceci se reflète en particulier sur la figure 11 qui montre que pour $M > M_c$, la pente

$$\partial \log \eta_o \; / \; \partial (T-T_\infty)^{-1} = B/2{,}303 \qquad (42)$$

des droites est sensiblement indépendante de M.

Il n'en est pas de même pour $M < M_c$, domaine où tous les paramètres B, T_∞ , f_g , T_g et α_f varient avec M .

En particulier, pour une valeur quelconque de $T-T_\infty$, les valeurs de $\ln \eta_o - a$ reflèteront les variations de B (éq.41). De même, à température constante, les variations de $\ln \eta_o - a$ font intervenir les variations de 2 paramètres (B et T_∞ ou α_f/b et T_∞) et prennent une allure beaucoup plus complexe.

Ces résultats sont clairement illustrés sur la figure 14 où nous avons porté en fonction de log M pour les 20 échantillons du Tableau (7) - outre les variations de $a/2{,}303$ (cf.fig.13) - celles de la viscosité η_o qui correspondent à 3 valeurs particulières de la température T (200, 130 et 100ºC), de $T-T_\infty$ et de f_T/b . Les valeurs particulières de ces deux derniers paramètres ont été calculées en adoptant pour T_∞ : 50ºC et pour α_f/b : $6{,}33\ 10^{-4}.deg^{-1}$, valeurs limites moyennes de ces paramètres pour $M > M_c$. (cf. tableaux (7) et (8)) .

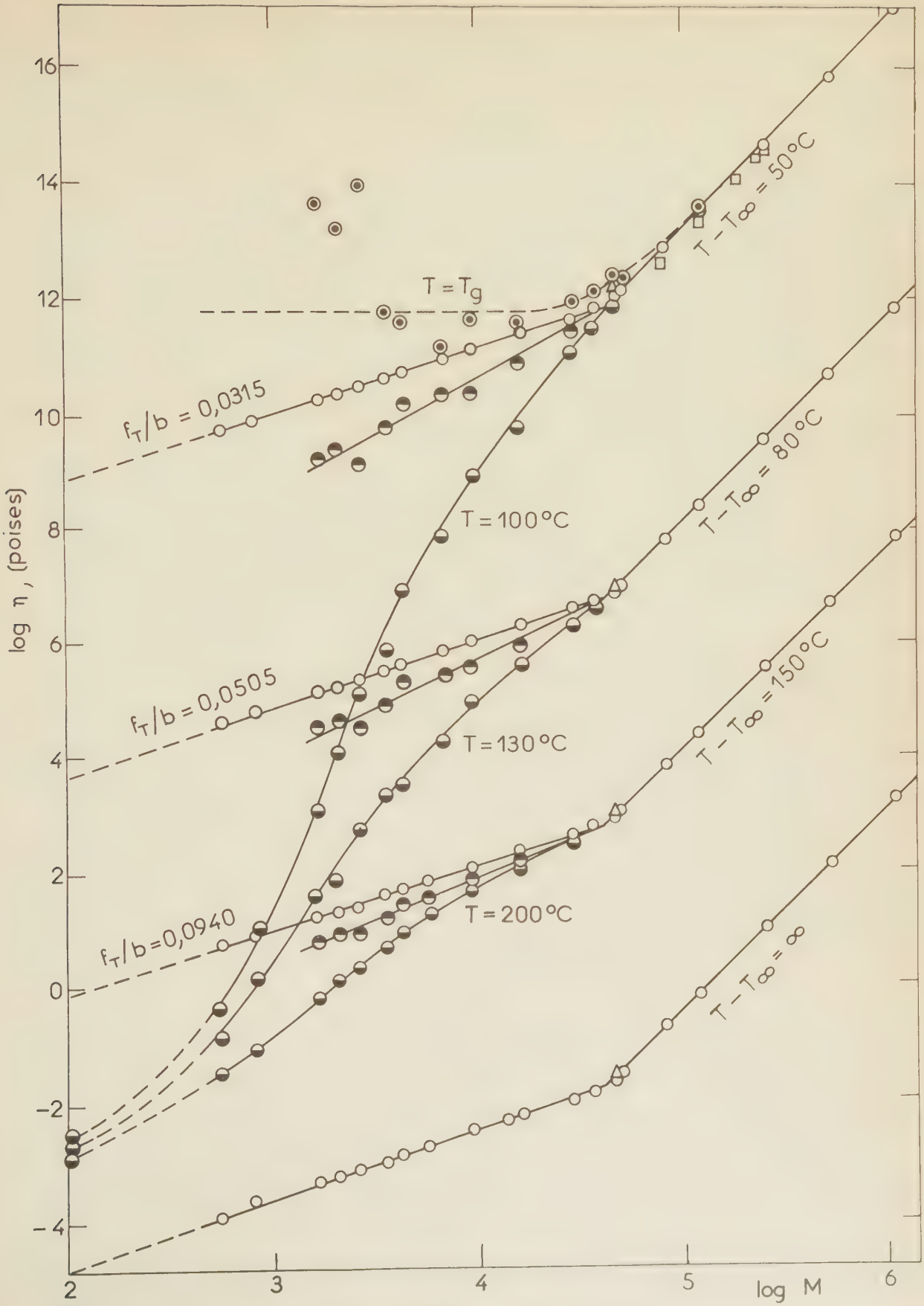

log η , (poises)
log M
T = Tg
T = 100 °C
T = 130 °C
T = 200 °C
T - T∞ = 50°C
T - T∞ = 80°C
T - T∞ = 150°C
T - T∞ = ∞
fT/b = 0,0315
fT/b = 0,0505
fT/b = 0,0940

Figure 14

Dans ces conditions et d'après ce qui précède, les valeurs de $\log \eta_o$ doivent se confondre - aux erreurs près - dans le domaine des masses supérieures à M_c , quelle que soit la valeur particulière de T .

Il en est effectivement ainsi (fig.14) pour $M > M_c$; par contre, pour $M < M_c$, les variations de $\log \eta_o$ se différencient appréciablement, leur écart augmentant lorsque la masse moléculaire ou la température diminuent. Cette différenciation apparaît clairement aussi sur la figure (7), où nous avons tracé quelques lignes de niveau à f_T/b et $T-T_\infty$ constants.

On notera que pour T = 100ºC, la cassure caractéristique de la variation de $\log \eta_o$ en fonction de log M disparaît complètement (*). Il en résulte que le facteur de réduction r qui caractérise la variation de la mobilité, dépend essentiellement du volume libre - ou du facteur $(\alpha_f/b)(T-T_\infty)$ - et non pas de la seule valeur de T ou de $T-T_\infty$.

En effet, pour $M \leq M_c$, la variation de η_o en fonction de M dépend essentiellement de la valeur particulière de T ou de $T-T_\infty$ et, en maintenant l'un de ces paramètres constant, on ne peut pas séparer la contribution de la structure de celle due à la variation de la mobilité.

Il semble donc que le paramètre fondamental qui caractérise cette dernière contribution, soit le volume libre de l'échantillon dont nous préciserons les variations plus loin.

En guise de conclusion, il apparaît clairement qu'on peut considérer la viscosité newtonienne η_o comme un produit de deux facteurs (cf. éq. 7). Le premier de ces facteurs dépend essentiellement de l'architecture de la chaîne macromoléculaire ; dans le cas d'une chaîne linéaire - par exemple - du nombre de segments

(*) Nous avons prolongé les courbes isothermes jusqu'au monomère (M=104) en se fondant sur les valeurs de η_o rapportées par BOYER[51] entre 0 et 150°C.

mobiles Z constituant la chaîne. Le second facteur dépend de la mobilité de ces segments (à laquelle on peut faire correspondre un facteur de frottement ζ par unité monomère) qui semble être déterminée par la fraction libre de volume de l'échantillon. Ce paramètre dépend de la température T (et de la pression) ainsi que de la concentration des bouts de chaîne dont la mobilité est plus importante que celle des chaînons intermédiaires [52]. On peut donc écrire :

$$\eta_o = \varphi_1 (M/M_c) . \varphi_2(f/b) \qquad (43)$$

où la valeur de M_c semble être liée à des paramètres moléculaires et fait intervenir une constante quasi-universelle indépendante de la nature chimique du monomère [48].

Cette conclusion est conforme au concept physique actuel de l'écoulement des longues chaînes dont les bases ont été proposées par EWELL[6] il y a une trentaine d'années. D'après cet auteur, l'écoulement des macromolécules résulte de la succession de mouvements aléatoires de segments de longueur réduite. Les mouvements de ces segments sont plus ou moins indépendants les uns des autres, mais le mouvement de la chaîne entière dépend cependant du degré de coordination des mouvements des segments individuels. L'accroissement rapide de la viscosité en fonction de la masse moléculaire pour des longueurs de chaînes supérieures à une valeur critique est alors attribué, en suivant une suggestion de BUECHE[50] aux enchevêtrements temporaires entre segments. D'après ce concept, le polymère fondu est composé par un assemblage de longues chaînes dans lesquelles s'établissent des points de jonction temporaires dont la position fluctue de façon permanente ; c'est cette fluctuation qui permet l'écoulement, mais à une vitesse réduite par rapport à celle que l'on aurait sans ces enchevêtrements.

Par contre, si la chaîne est suffisamment courte de sorte que la probabilité des enchevêtrements soit très faible (et leur

durée de vie trop courte), on peut considérer le polymère fondu comme un assemblage de chaînes indépendantes. Dans ce cas, on peut admettre que l'écoulement visqueux résulte de la tendance de ces segments à retourner dans leur état d'équilibre statistique qui a été perturbé par suite du gradient de vitesse. Les forces de dispersion qui s'opposent à l'orientation moléculaire contribuent à la perte d'énergie; celle-ci peut être attribuée au frottement interne ζ des segments, qui dépend de la nature chimique du matériau. On suppose alors que le mouvement de la chaîne entière résulte de la succession des sauts plus ou moins indépendants des séquences d'atomes de la chaîne qui sont entravés par une sorte de frottement caractérisé par le facteur ζ , la viscosité macroscopique étant proportionnelle à ce facteur.

Pour ce modèle simple, on peut considérer que l'écoulement de la molécule isolée résulte d'une rotation autour de son centre de gravité avec une vitesse angulaire ω dont la valeur est égale à $\dot{\gamma}/2$ (48). La puissance P dissipée, est proportionnelle à $\eta_o \dot{\gamma}^2$ et peut être exprimée par $\omega^2 \zeta \sum \langle r_i^2 \rangle$, où la somme s'étend sur tous les atomes de la chaîne, r_i étant le vecteur qui relie le centre de gravité au $i^{ème}$ atome. Ce facteur fait donc intervenir le carré moyen du rayon de giration $\langle s^2 \rangle_o /6$ de la molécule non perturbée. Ce mouvement moléculaire devient cependant plus complexe lorsque la disparition des enchevêtrements est plus lente que le retour à l'équilibre des configurations de la molécule isolée.

Diverses théories que nous ne développerons pas ici, traitent explicitement l'effet de ces enchevêtrements. Leurs prévisions ne concordent cependant avec l'expérience que pour les comportements limites(50) faisant intervenir une transition étalée entre les deux types d'écoulement. Ceux-ci sont caractérisés par des viscosités respectivement proportionnelles (à même mobilité ou à ζ constant) à $M^{4/3}$ et $M^{10/3}$ (EYRING(34)) ou bien à M et $M^{7/2}$ (BUECHE) ; ces deux derniers exposants (BUECHE) étant sensiblement égaux à

ceux obtenus expérimentalement (éqs.39).

Le second point de concordance entre les théories et l'expérience, est la possibilité de séparer deux facteurs dans l'expression de la viscosité (cf. éq.43), auxquels d'ailleurs, comme nous le montrerons, on doit ajouter un 3ème facteur qui résulte de la déformabilité de l'édifice moléculaire pour des tensions de cisaillement suffisamment grandes (Chapitre 4,.

Bien que les théories actuelles ne reflètent que partiellement les observations, on peut cependant exprimer la viscosité des polymères fondus à l'aide d'une relation dont la forme est analogue à celle prévue par ces théories ; pour les deux comportements limites, il est toutefois nécessaire d'admettre une transition brusque entre les 2 types d'écoulement qui se manifestent de part et d'autre d'une masse critique M_c . En particulier, FOX et ses collaborateurs[31a,48] ont montré qu'on peut exprimer la viscosité par une relation générale dont la forme est en accord avec celle déduite de la théorie de BUECHE [50] :

$$\eta_o = (N_A/6)(\langle s^2 \rangle_o/M)(Z_c/v)(M/M_c)^{\gamma}\zeta \qquad (44a)$$

où N_A est le nombre d'AVOGADRO,

$\langle S^2 \rangle_o/M$, le rapport du carré moyen du rayon de giration de la chaîne non-perturbée et de la masse moléculaire; ce rapport est sensiblement indépendant de la masse moléculaire, tout au moins pour des chaînes suffisamment longues[53]. Pour le PS.linéaire ce rapport, déterminé par viscosité intrinsèque et diffusion de la lumière est indépendant de T et a pour valeur $7,8.10^{-18}$. [54,55] $cm^3 g^{-1}$.

Z , le nombre de liaisons mobiles de la chaîne (dans le cas du PS, Z = M/52) et Z_c sa valeur pour $M=M_c$.

v , le volume spécifique du polymère en $cm^3.g^{-1}$

ζ , le facteur de friction par liaison mobile de la chaîne.

(dimensions : MT^{-1} , c'est-à-dire $|\eta| .L$ ou $|P| .T^2.L^{-2}$).

Ainsi que nous l'avons précédemment signalé, l'exposant ν peut prendre 2 valeurs distinctes de part et d'autre de la masse critique M_c (cf.éqs. 39).

En écrivant,par analogie avec l'équation (24)

$$\ln \zeta = \ln \zeta_o + b/f \qquad (45)$$

on obtient immédiatement :

$$\ln \eta_o = \ln(N_A \zeta_o/6) + \ln X_c + \nu \ln(M/M_c) + b/f \qquad (44b)$$

où nous avons posé

$$X_c = (\langle s^2 \rangle_o/M) (Z_c/v) \qquad (46)$$

qui semble être une constante universelle pour tous les polymères linéaires, sa valeur étant de l'ordre de $4.10^{-15}.cm^{-1}$.
On peut comparer cette expression (44b) avec les équations (24) et (38) que l'on peut réunir sous la forme

$$\ln \eta_o = a_c + \nu \ln(M/M_c) + b/f \qquad (44c)$$

et identifier les différents termes. Cette identification conduit alors à

$$a_c = \ln (X_c N_A \zeta_o/6) \qquad (47)$$

ce qui permet d'évaluer le produit $X_c \zeta_o$:

$$\log X_c \zeta_o = - 24,95$$

En adoptant pour X_c la valeur rapportée récemment par BERRY et FOX[48], $X_c = 4{,}35\ 10^{-15}.cm^{-1}$, on obtient ainsi $\log \zeta_o = -10{,}59$, valeur peu différente de celle rapportée par ces auteurs ($\log \zeta_o = -11{,}05$). Ce faible écart provient des évaluations légèrement différentes des facteurs α_f/b et T_∞ de ces auteurs qui ont admis $\alpha_{f/b} = 5{,}67$ et $T_\infty = 60°C$ pour $Z = 375$.

On peut encore noter que la valeur du coefficient de friction ζ_o (et de X_c) ne varie que peu avec la nature chimique du Polymère et peut d'ailleurs être déterminée à partir de techniques expérimentales variées faisant intervenir une perte d'énergie lors d'une sollicitation mécanique.

Nous avons ainsi montré d'une manière originale que le paramètre ζ dépend essentiellement du volume libre de l'échantillon; dans ce qui suit, nous examinerons les différentes conséquences de cette interprétation.

2.1.4. Corrélation entre la mobilité et la transition vitreuse.

En examinant les tableaux (7) et (8), on est frappé par le fait que les paramètres contrôlant la mobilité des chaînes (B et T_∞ ou α_f/b et f_g/b) varient surtout dans le domaine des faibles masses moléculaires et tendent vers une valeur limite pour $M \geqslant M_c$. Une telle variation suggère que ces paramètres dépendent essentiellement du nombre des bouts de chaîne , c'est-à-dire, pour les polymères linéaires, de $1/M$ (M étant la masse moléculaire en nombre).

a/ La Température de transition vitreuse T_g est contrôlée essentiellement par la mobilité des segments (cf.éq. 37). On sait en effet que cette transition se manifeste lorsque le retard des

réarrangements moléculaires est du même ordre de grandeur que celui des expériences par lesquelles on détecte l'écart par rapport à une configuration d'équilibre du liquide surfondu. On peut montrer, tout au moins pour $M < M_c$, qu'à la température de transition vitreuse (détectée par des mesures dilatométriques par exemple), la viscosité [41] atteint une valeur sensiblement constante η_g, qui est de l'ordre de 10^{12} à 10^{13} poises [41,56].

Cependant, la définition précise de la température de transition vitreuse T_g soulève des problèmes délicats [41,60] car sa valeur dépend, non seulement de la propriété mesurée et de la convention qu'on adopte pour sa localisation, mais aussi de l'échelle de temps des expériences. C'est pourquoi il est difficile de fixer une valeur unique de η_g qui dépendra nécessairement de la méthode de détermination de T_g.

En adoptant pour T_g les valeurs que l'on calcule à partir de la relation (37), on constate effectivement que pour $M < M_c$, les viscosités η_g ainsi obtenues oscillent autour d'une valeur moyenne voisine de 10^{12} poises, qui est aussi la viscosité de l'échantillon. $M = M_c$ à 97ºC, température sensiblement égale au T_g de cet échantillon d'après l'équation (37). Toutefois les écarts $\Delta \log \eta_g$ peuvent atteindre une unité, dûs à l'imprécision sur T_g et aux erreurs d'extrapolation de η_o à T_g. (On constate notamment des écarts importants pour les 3 échantillons de FOX et FLORY pour lesquels les écarts-types des paramètres a et B sont les plus importants (cf. Tab. 7).

Notons que l'on a

$$\left(\partial T_g / \partial \log \eta_o \right)_{T \simeq T_g} = -2{,}303\, f_g^2 / \alpha_f b \simeq -3ºC \qquad (48)$$

ce qui montre qu'une erreur de 3ºC sur T_g entraîne une variation de la viscosité η_g par un facteur de 10. Les valeurs de η_o étant

connues à mieux que 5 % près, il était tentant de recalculer les valeurs de T_g en admettant conventionnellement qu'à cette température correspond une viscosité $\eta_g = 10^{12}$ poises (voir fig.14).

En appelant T_g^* les températures où $\eta_g = 10^{12}$ poises, nous avons trouvé que cette température (voir tableau 8) est liée à $1/M$ par la relation

$$1/T_g^* = (1/373) + 0{,}753/M \quad ; \quad M > 1000 \qquad (49)$$

cette relation s'extrapolant à 100ºC pour $M \to \infty$, ce qui est en accord avec l'expérience[30,57]. Toutefois, dans l'évaluation des constantes de cette relation, nous avons dû négliger les 2 échantillons de masse inférieure à 1000, faute de quoi la température de transition pour $M \to \infty$ n'est que de 97ºC , et la pente $\left[\partial(T_g^{-1})/\ \partial(M^{-1})\right]_p = 0{,}654\ g.deg^{-1}$ au lieu de 0,753, ce qui introduit des écarts appréciables dans les valeurs de T_g donc de η_g .

Cette équation (49) a la même forme que celle d'une expression théorique déduite par FOX et LOSHAEK [57], à partir de l'hypothèse plausible selon laquelle les bouts de chaîne possèdent un volume libre - donc une mobilité - plus grand que celui des segments intermédiaires de même taille.

Les auteurs ont proposé une équation de forme analogue à l'équation (49) et rapportent un coefficient $\left[\partial(T_g^{-1})/\ \partial(M^{-1})\right]_p = 0{,}72\ g.deg^{-1}$, ce qui est très voisin de la valeur déduite de l'hypothèse précédemment émise : $\eta_g = 10^{12}$ poises pour $M < M_c$(*)

(*) Dans un travail récent, MILLER[58] obtient une expression analogue à l'équation (47) en définissant T_g^* par la température où la viscosité des n- alcanes atteint 10^{13} poises.

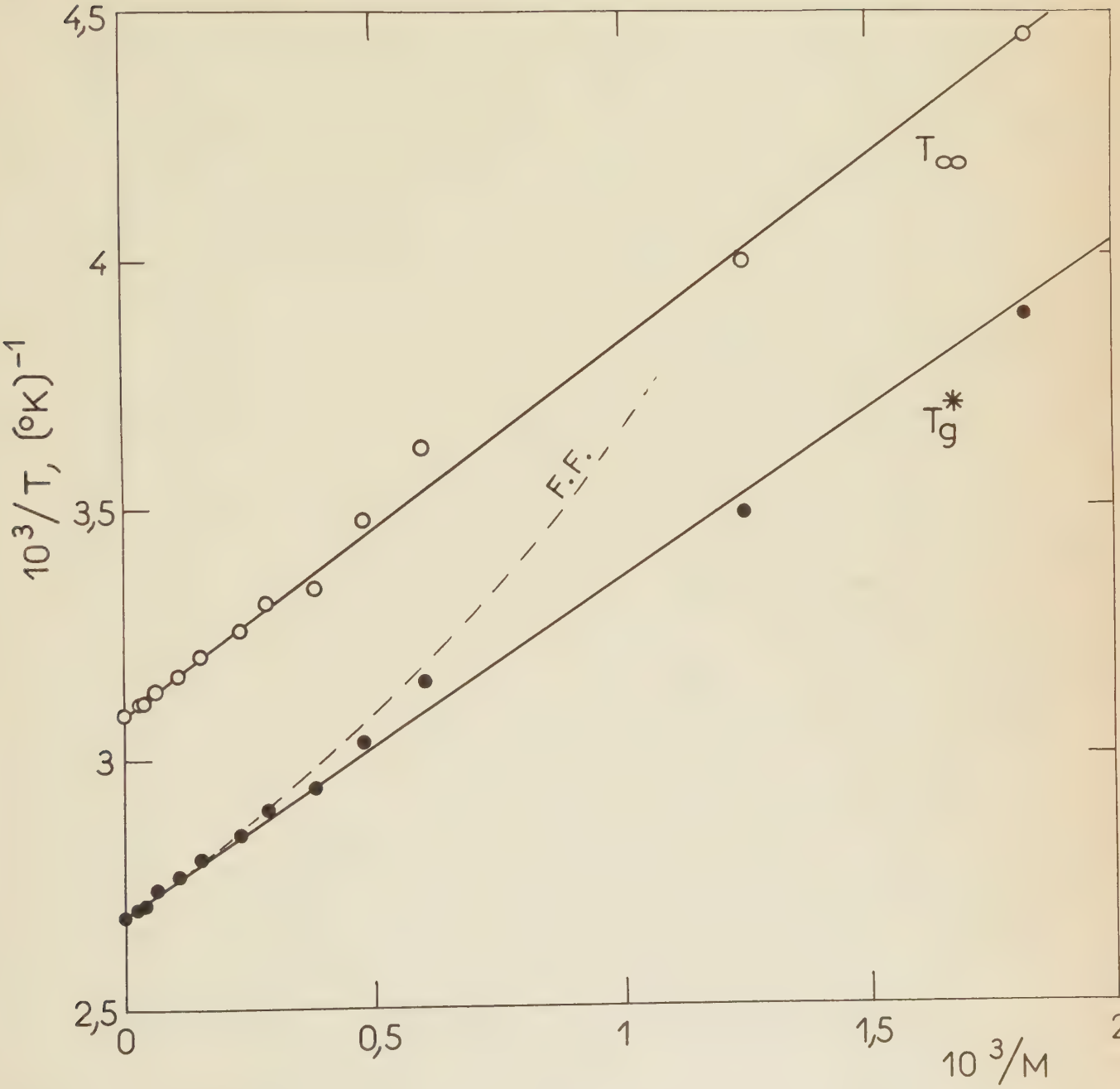


Figure 15

On notera aussi que cette relation (éq. 47), bien que se confondant, pour des masses moléculaires élevées avec l'équation empirique (éq. 37) de FOX et FLORY, s'en écarte néanmoins considérablement (voir courbe en pointillés de la figure 15) pour des masses inférieures à 3500, alors que l'équation (41) reste valable jusqu'à $M \simeq 1000$. Toutefois, pour des masses moléculaires $M < 1000$, les valeurs de T_g deviennent nettement supérieures à celles que l'on calcule à partir de la relation (49), ainsi que l'ont déjà signalé FOX et LOSHAEK[57].

Il est intéressant de remarquer aussi que cette relation (éq.49) reste valable pour $M > M_c$, bien que dans ce domaine de masses, η_g croisse sensiblement comme $M^{3,45}$. En effet, pour ces masses, η_g atteint rapidement sa valeur limite, $T_g^\infty = 100^\circ$ C alors que la viscosité croît (à cette température) comme $M^{3,45}$, (cf. fig.14). Nous avons porté aussi sur cette figure les valeurs de η_g (symboles □) déterminées à 100ºC par TOBOLSKY et al.[21] sur quelques fractions de PS de masse $M > M_c$. On constate que les valeurs extrapolées de η_o et mesurées (à partir d'expériences de traction) par TOBOLSKY et collaborateurs sont en bon accord.

On doit noter enfin qu'en choisissant pour η_g une valeur voisine mais différente de 10^{12} poises, on obtient encore une relation analogue à l'équation (49), mais avec des constantes différentes. Si, par exemple, on adopte la valeur de $\eta_g = 10^{13}$, la valeur de T_g^∞ (éq.49) est abaissée de 3ºC, mais $\left[\partial(T_g^{-1})/\partial(M^{-1})\right]_P$ $= 0{,}755$ g.deg^{-1} reste pratiquement invariant.

On peut donc conclure que la valeur de η_g adoptée (10^{12} poises) conduit à une température $T_g^\infty = 100^\circ$ C, valeur limite qui correspond à des expériences dilatométriques dont l'échelle des temps est de l'ordre de 8 heures.[30,59,60]

b/ On peut également représenter avec succès les variations de T_∞ (Tableau 7) par une expression analogue à l'équation (49)

$$1/T_\infty = (1/323) + 0{,}764/M \qquad (50)$$

qui reste valable même pour des échantillons de masse $M < 1000$, les écarts pouvant cependant atteindre $\pm$ 2º C dans ce domaine.

Il est intéressant de noter que le rapport T_g^*/T_∞ est remarquablement constant dans le domaine des masses $M < M_c$ (voir Tableau 8) et atteint une valeur ~1,154 pour $M \to \infty$. La théorie d'ADAM et GIBBS [61] prévoit pour ce rapport une valeur sensiblement constante qui, pour la plupart des polymères amorphes, est de l'ordre de 1,2 à 1,3. Dans cette théorie, T_∞ représente la température limite pour laquelle le liquide surfondu, en équilibre, aurait une entropie configurationnelle égale à zéro [62] et où sa viscosité serait infiniment grande comme le suggère d'ailleurs l'équation de VOGEL (éq. 30).

Par suite de l'invariance du rapport T_g^*/T_∞ , la différence $T_g^* - T_\infty$ décroît avec la masse moléculaire comme $T_\infty \left[(T_g^*/T_\infty) - 1\right] = 0{,}143 . T_\infty$ et passe de 50º C ($M \to \infty$) à 32º C pour M = 550 (Tableau 8).

2.1.5. Corrélation entre la mobilité et le volume

a/ En appliquant la relation de DOOLITTLE (éq.24) pour les valeurs de η_g et en tenant compte de la variation de a avec M (éqs.38), on déduit immédiatement :

$$b/f_g = \ln \eta_g - a_c - \nu \ln(M/M_c) \qquad (51a)$$

En admettant $\log \eta_g = 12$ pour $M \leq M_c$, (c'est-à-dire $\nu = 1{,}1$),

cette relation s'écrit :

$$b/f_g^* = 32,10 - 2,53 \log (M/M_c) \quad ; \quad M < M_c \qquad (51b)$$

Les valeurs de f_g^*/b ainsi calculées, sont nettement moins dispersées que celles de f_g/b (Tableau 8) par suite d'une définition plus cohérente de T_g .

La figure 16 représente les valeurs de b/f_g^* calculées (éq. 51b) en fonction de log M, $(M < M_c)$, ainsi que celles qu'on obtient pour des masses plus grandes en prenant pour T_g^* les températures déduites de la relation (49) et les valeurs expérimentales (extrapolées) de la viscosité à cette température T_g^* . Conformément aux hypothèses émises pour calculer T_g^* et f_g^*/b , on constate effectivement sur la figure 16 que les variations de b/f_g^* présentent une discontinuité pour la masse moléculaire critique.

b/ Comme on doit avoir aussi (éq. 41) :

$$f_g^*/b = (\alpha_f/b)(T_g^* - T_\infty) \qquad (52)$$

on peut déterminer les valeurs de α_f/b en tenant compte de la relation (51b) et des valeurs de T_g^* déduites de la relation (49), compte-tenu des écarts pour des masses inférieures à 1000 ; par ailleurs, nous avons admis pour T_∞ les valeurs données dans le Tableau (7).

Les valeurs de α_f^*/b ainsi déterminées figurent dans le tableau (8) et on constate qu'elles ne diffèrent que peu de celles déduites à partir de $B = b/2,303\,\alpha_f$.

Comme nous l'avons déjà signalé, α_f/b augmente avec 1/M et tend vers une valeur limite pour $M \geqslant M_c$. Cette variation sug-

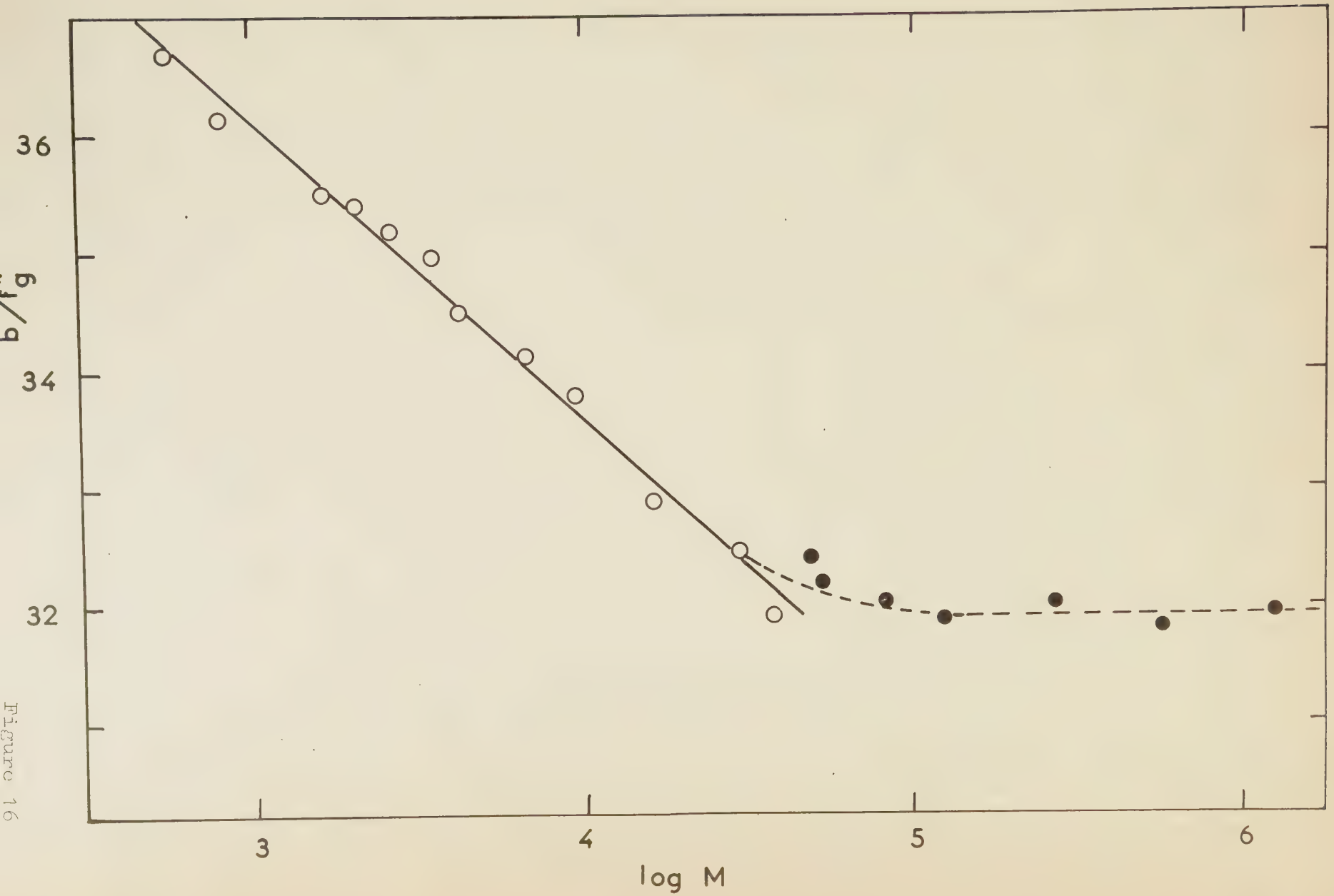


Figure 16

gère encore que α_f est lié à la concentration des bouts de chaîne comme l'est d'ailleurs le coefficient de température $\bar{\alpha}$ du volume spécifique v :

$$(dv/dT)_P = \bar{\alpha} = \alpha v \qquad (53)$$

En comparant les variations, en fonction de M, de α_f/b à celles de α ou encore $\alpha_f v/b$ à $\bar{\alpha}$, on peut déterminer la valeur du facteur de réduction b du volume libre, en supposant que ce facteur est indépendant de la masse moléculaire. On peut aussi déduire de la variation de $\alpha_f v/b$ en fonction de $\bar{\alpha}$, une valeur approximative de $\alpha_o = (1/v_o)(dv_o/dT)$ en admettant que celle-ci est aussi indépendante de M et de T .

La relation entre α_f et $\bar{\alpha}$ découle de la définition même du volume libre et de son coefficient de dilatation α_f (éqs.26); toutefois, comme nous l'avons signalé, cette relation prend des formes différentes selon la définition de f (cf.éqs. 25), définition qui n'intervient pas explicitement dans les calculs précédents qui sont fondés sur l'indépendance de α_f/b de la température. Nous avons déjà noté que seule la définition de $f = \ln v/v_o$, (éq. 25c) est compatible avec l'invariance simultanée de α_f, α et α_o ; on a dans ce cas (éq. 26c) :

$$\alpha_f v = \bar{\alpha} - \alpha_o v \qquad (54a)$$

soit

$$\alpha_f v/b = (1/b)(\bar{\alpha} - \alpha_o v) \qquad (54b)$$

En comparant les valeurs de α_f/b à celles de $\bar{\alpha}$ pour une valeur particulière de $v = 1\ cm^3 g^{-1}$ (correspondant sensiblement à $T \simeq 135°\ C$ pour $M > M_c$) on peut déduire les paramètres b et

α_o supposés indépendants de M .

N'ayant pas mesuré les valeurs de α de nos échantillons, nous avons dû les calculer à partir des relations proposées par différents auteurs, FOX et LOSHAEK[52] et UEBERREITER et KANIG[59] qui s'écrivent :

$$\bar{\alpha} = 5{,}5.10^{-4} + K/M \qquad (55)$$

Toutefois, les valeurs de la constante K données par ces deux groupes d'auteurs :

FOX et LOSHAEK : $K_1 = 643.10^{-4}$, $cm^3.deg.^{-1}$ (56a)

UEBERREITER et KANIG : $K_2 = 339.10^{-4}$, $cm^3.deg.^{-1}$ (56b)

sont sensiblement différentes. Aussi avons-nous effectué les calculs en adoptant successivement les 2 valeurs de K .

Nous avons porté ainsi sur la figure 17 $(\alpha_f/b)v$ en fonction de $\bar{\alpha}$, où les valeurs de $\bar{\alpha}$ ont été calculées à partir de la relation (55) en adoptant pour K la valeur K_1 de FOX et LOSHAEK (éq. 56a). Cette figure correspond à $v = 1\ cm^3.g^{-1}$. Bien que les points soient relativement dispersés, cette figure révèle une corrélation entre les coefficients de dilatation de la fraction libre de volume par gramme de polymère et celui du liquide $\bar{\alpha}$. En admettant que cette corrélation est linéaire comme le suggère la relation (54), nous avons calculé par la méthode des moindres carrés, les paramètres de la droite de régression .

On obtient ainsi la relation

$$(\alpha_f v/b)_{v=1} = 1{,}67.\bar{\alpha} - 2{,}82.10^{-4}$$
$$= 1{,}67(\bar{\alpha} - 1{,}68.10^{-4}) \qquad (57a)$$

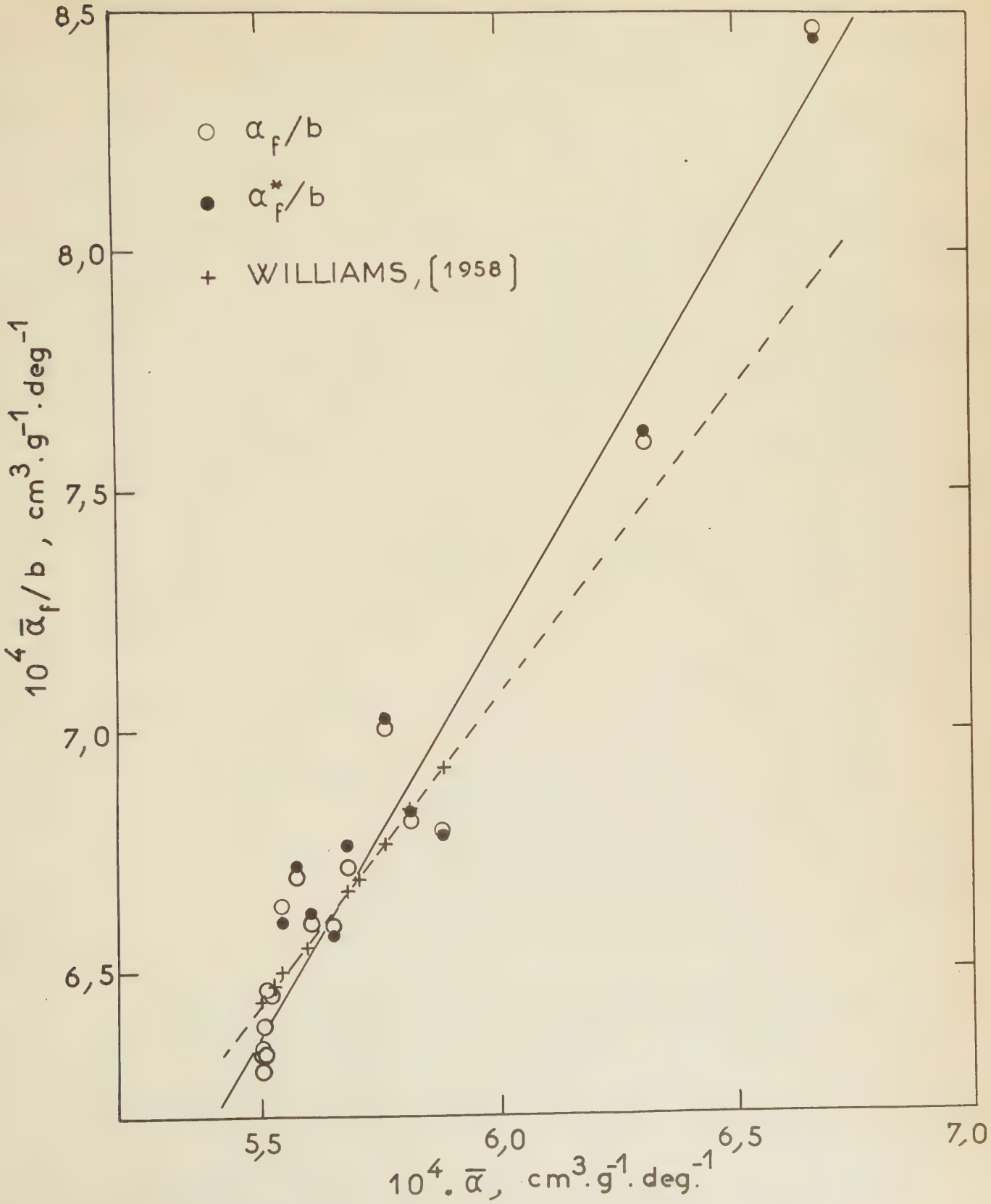

8,5
8,0
7,5
7,0
6,5
5,5
6,0
6,5
7,0
○ α_f/b
● α_f^*/b
+ WILLIAMS, [1958]
$10^4\,\bar{\alpha}_f/b$, $cm^3.g^{-1}.deg^{-1}$
$10^4.\,\bar{\alpha}$, $cm^3.g^{-1}.deg^{-1}$

Figure 17

En identifiant cette relation avec l'équation (54) on obtient immédiatement :

$$\left| \begin{array}{l} b = 0,60 \pm 0,03 \\ \alpha_o = 1,68.10^{-4}, \text{ deg.}^{-1} \end{array} \right. \qquad (58a)$$

On doit noter qu'en adoptant pour v une valeur différente de 1, on obtient encore des droites de même pente dont seule l'ordonnée à l'origine $\alpha_o v$ varie de telle sorte que la valeur de α_o reste sensiblement constante et il en est de même pour b . Il en résulte que les valeurs données dans la relation (58a) peuvent être utilisées dans tout l'intervalle de température exploré, en se référant à la relation (54), c'est-à-dire à la définition particulière de f (éq. 25c).

On obtient des résultats similaires si l'on adopte pour K (éq. 56b) la valeur d'UEBERREITER et KANIG ; la relation correspondante à (57a) s'écrit :

$$(\alpha_f v/b)_{v=1} = 3,09\ (\bar{\alpha} - 3,43.10^{-4}) \qquad (57b)$$

ce qui conduit comme précédemment à

$$\left| \begin{array}{l} b = 0,32 \pm 0,02 \\ \alpha_o = 3,43.10^{-4}, \text{ deg.}^{-1} \end{array} \right. \qquad (58b)$$

Comme la valeur de α_o ainsi obtenue est nettement supérieure au coefficient de dilatation α_g du PS vitreux ($\alpha_g \simeq 2,2\ 10^{-4}$ deg.$^{-1}$), ce qui semble absurde (*), nous avons adopté dans ce qui suit les valeurs de b et α_o données par la

(*) S'il en était ainsi, la viscosité du verre devrait diminuer avec la température dans le domaine $T < T_g$ (cf.éq. 24).

relation (58a) qui dérivent de la constante K de FOX et LOSHAEK (éq. 56a). Cette corrélation entre α_f et α montre que le coefficient de dilatation α_o du volume v_o est positif, sa valeur étant légèrement inférieure à α_g et correspond sensiblement à la valeur limite de celui-ci, mesurée dans un domaine de température nettement inférieur à T_g (63).

On doit noter que la majeure partie de l'incertitude sur les valeurs de b et α_o résulte de l'imprécision sur les valeurs de K (éqs. 56). Cependant, les deux paramètres b et α_o ne sont pas indépendants l'un de l'autre car on doit avoir, en posant par exemple $\alpha_o = o$, une valeur particulière $b = b_o$ telle que :

$$\alpha_f v/b = (1/b)(\bar{\alpha} - \alpha_o v) = (1/b_o)\bar{\alpha} \qquad (59)$$

d'où

$$b = b_o(1 - \alpha_o v/\bar{\alpha}) \qquad (60)$$

ce qui détermine la valeur de b_o à partir de celles de b et de α_o données par l'équation (54a).

Des corrélations semblables entre α_f et α ou α_f et $\alpha - \alpha_g = \Delta\alpha$ ont été souvent utilisées par différents auteurs (2,35,47). C'est ainsi par exemple que WILLIAMS(37) a pu représenter les variations thermiques de la viscosité des fractions de PS. mesurées par FOX et FLORY(30) en admettant à priori que $\alpha_f = \alpha/v_o$, (c'est-à-dire $\alpha_o = o$). Il trouve alors que la meilleure valeur de b est b_w=0,91. Nous avons rapporté aussi sur la figure 17 les valeurs de $\alpha_f v/b_w$ pour $v = 1\ cm^3.g^{-1}$ calculées par WILLIAMS (valeurs représentées par des symboles +). On constate que ces valeurs diffèrent peu de celles que nous avons déduites des variations thermiques de la viscosité des différentes fractions et s'alignent bien par suite du choix particulier de WILLIAMS qui a utilisé également les relations (55) et (56).

D'après ce que nous avons vu précédemment, on doit avoir (éq.59) :

$$b_w = b_o(v/v_o) \qquad (61)$$

La valeur de v_o qui satisfait cette relation est égale à ($v = 1 cm^3 g^{-1}$)

$$v_o = (b_o/b_w)_{v=1} \cdot v = b/b_w = 0,948 \qquad (62)$$

valeur limite de v_o pour $M > M_c$; (celle-ci est légèrement supérieure à celle trouvée par WILLIAMS[37]). L'accord entre les valeurs de α_f de WILLIAMS et celles déduites de l'analyse de nos résultats, ne fait que refléter celui des mesures de η_o de FOX et FLORY et de celles rapportées ici.

c/ Dès lors, on peut calculer les valeurs de v_o à toute température; notamment pour les températures de transition vitreuse T_g^*, on doit avoir (éq. 25c), où $v_{o,g}$ est la valeur de v_o à T_g^* :

$$v_{o,g} = (v_g/b) \Big/ \exp(f_g^*/b) \simeq (v_g/b)(1-f_g^*/b) \qquad (63)$$

Nous avons représenté sur la figure 18 les valeurs de $v_{o,g}$ ainsi calculées pour les diverses fractions étudiées, en adoptant pour v_g les valeurs déduites de la relation proposée par FOX et LOSHAEK[57] qui s'écrit :

$$v = 0,7674 + (5,5 + 643/M).10^{-4}.T \quad ; \quad T > T_g \qquad (64a)$$

c'est-à-dire, en tenant compte des valeurs de T_g^* (éq. 49), de la valeur de $b = 0,60$ et des valeurs de f_g^*/b que l'on détermine à partir de la relation (52) :

$$v_g = 0,7674 + (5,5 + 643/M).10^{-4}.T_g^* \qquad (64b)$$

On voit sur la figure 18 que les valeurs de $v_{o,g}$ diminuent, (comme celles de v_g), avec 1/M ; cette variation est sensiblement linéaire pour $M < 3000$.

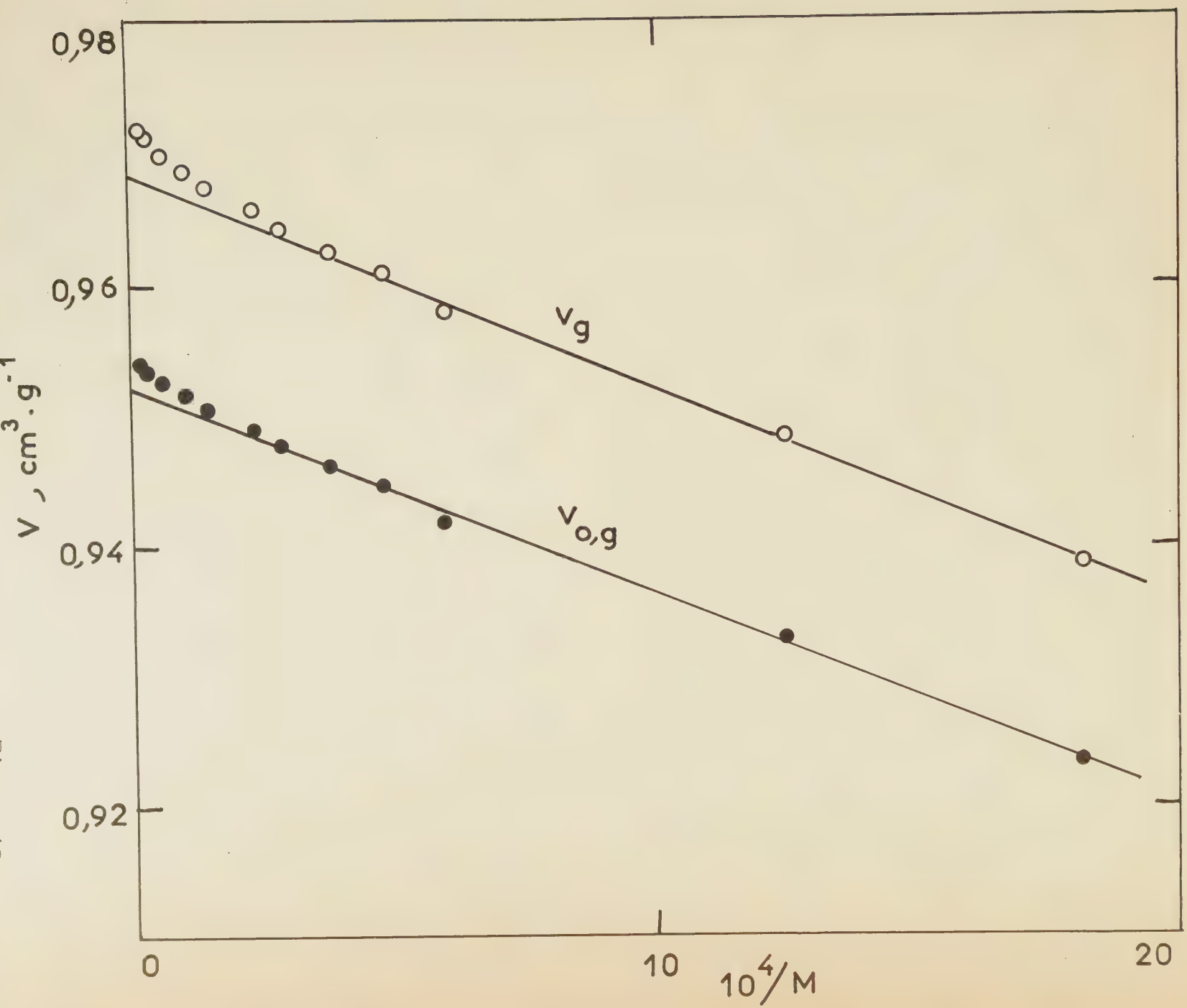


Figure 18

2.1.6. CONCLUSIONS

La discussion des paramètres contrôlant la variation thermique de la mobilité des segments, permet de calculer la contribution du volume libre à la viscosité selon la relation de DOOLITTLE (éq.24), quelles que soient la masse moléculaire et la température, tout au moins pour $f/b < 0,11$. En effet, si l'on connaît M , on détermine les valeurs de f_g/b à l'aide de la relation (51a) et α_f à partir de la relation (54b) en admettant que, pour toute la série des PS., les valeurs de b et de α_o sont constantes et respectivement égales à 0,60 et $1,68.10^{-4}, deg^{-1}$ (éq. 58a). Alternativement, on peut aussi utiliser l'équation (52) en faisant appel aux relations liant T_g^* (éq.49) et T_∞ (éq.50) à 1/M.

L'originalité de l'équation de DOOLITTLE (éq.24) consiste à relier les paramètres contrôlant la mobilité des chaînes à ceux de la variation de volume du liquide surfondu, que l'on peut mesurer en fonction de T et de M .

Bien que les relations de DOOLITTLE (éq.24) et de VOGEL (éq.30) soient formellement équivalentes, il eut été impossible de relier la variation de B à celle d'un paramètre physique directement mesurable sans faire appel à la notion de volume libre introduite par DOOLITTLE[35]. Aussi considérons-nous la relation de DOOLITTLE et le concept du volume libre comme plus fondamentaux que la relation de VOGEL qui n'en est probablement qu'une première approximation. On peut se demander ainsi si la validité des expressions précédentes ne peut pas être étendue à des valeurs de $f/b > 0,11$, si l'on n'impose pas une variation linéaire pour f , (éq.27) qui rend précisément les équations de DOOLITTLE et de VOGEL équivalentes. On sait en effet que dans un intervalle de température suffisamment large, ni α , ni $\bar{\alpha}$ ne sont rigoureusement constants. Il semble donc que la validité de la relation de DOOLITTLE puisse être étendue à des valeurs $f/b > 0,11$ si l'on

tient compte de la variation thermique réelle du volume, en adoptant une définition adéquate pour f .

On doit cependant noter que la corrélation entre α_f et α n'implique pas nécessairement les hypothèses que nous avons fait intervenir pour déterminer b et α_o et qui conduisent à une variation importante de v_o avec la masse moléculaire. En effet, on aurait pu procéder d'une manière différente en admettant notamment que b varie avec M , et en imposant pour v_o une condition restrictive, par exemple que v_o soit indépendant de M à température constante, ce qui entraîne nécessairement l'invariance de α_o .

Les conclusions auxquelles nous sommes arrivés ne sont donc pas uniques et doivent être considérées avec précautions, sans perdre de vue les hypothèses simplificatrices dont elles résultent. Aussi, la seule conclusion réellement fondamentale se limite à l'existence d'une corrélation étroite entre la variation thermique du volume et celle de la mobilité dont il nous est difficile de préciser la nature exacte sur les bases de nos expériences.

Puisque la contribution du volume libre à la variation de mobilité représentée par le terme b/f dans l'équation (24) ne fait intervenir que les paramètres α_f et T_∞ (éq.41) qui ne dépendent que de $1/M$ (éqs.26c et 50), on peut conclure que la mobilité des segments est fonction de la concentration des bouts de chaîne ; il en est d'ailleurs sensiblement de même de T_g . Cette conclusion revêt une importance particulière lorsqu'on compare la viscosité des échantillons de PS qui sont, soit des mélanges de 2 ou plusieurs fractions, soit plus généralement une distribution de masses moléculaires caractérisée par des valeurs différentes de $\overline{M}_w$ et de $\overline{M}_n$. Si l'on généralise les propositions précédentes à ces mélanges, on admettra encore que leur viscosité résulte d'un facteur structural et d'un facteur de friction (éq.43). On peut ainsi déduire le comportement de ces mélanges à partir de celui des fractions relativement monodisperses.

Il semble en effet [64-66], que la contribution structurale fait intervenir essentiellement la masse moléculaire en poids (par suite du terme $\langle s^2 \rangle_o$), tandis que la mobilité ζ des segments dépend de la concentration des bouts de chaîne , c'est-à-dire de $1/\overline{M_n}$. S'il en est ainsi, on peut calculer le facteur structural de mélanges polydisperses à partir de la relation (38a) en faisant intervenir $\overline{M_w}$, tandis que dans l'évaluation du facteur de mobilité - c'est-à-dire de b/f - on fera intervenir la masse moléculaire en nombre $\overline{M_n}$.

Cette règle de composition de la contribution structurale et de la mobilité qui dépendent respectivement de $\overline{M_w}$ et de $\overline{M_n}$ a été récemment vérifiée expérimentalement par FOX et ALLEN[31] sur un grand nombre de mélanges de fractions de compositions connues.

En conséquence , pour les chaînes non linéaires, on peut s'attendre à ce que seul le facteur structural subisse une modification plus ou moins importante rattachée à la variation du carré moyen du rayon de giration par rapport à une chaîne linéaire de même masse, la contribution à la mobilité des segments n'étant encore fonction que du nombre des bouts de chaîne .

Viscosité du Styrène monomère

Afin de tester les relations développées précédemment, qui expriment les variations de η_o en fonction de M et de T , nous avons tenté de calculer les variations thermiques de la viscosité du styrène monomère, bien qu'en toute rigueur, les relations en fonction de 1/M ne soient pas extrapolables en dessous du dimère dont la viscosité n'a pas - à notre connaissance - été mesurée jusqu'à présent.

Pour le calcul de la viscosité du styrène à l'état fondu, nous avons adopté les valeurs des paramètres a et f_g^*/b, extrapolées à l'aide des relations (38a) et (51b) pour M = 104. D'autre part,

nous avons estimé α_f à l'aide de la relation(26c) en y substituant la valeur expérimentale[51] de $\alpha = \bar{\alpha}/v = 9{,}03.10^{-4}.deg^{-1}$ et en admettant que α_o et b gardent les mêmes valeurs que pour les chaînes macromoléculaires (éq.58a). On obtient ainsi (éq.24) :

a	=	- 4,80
f_g^*/b	=	0,0258
α_f/b	=	$12{,}3.deg^{-1}$
f_g/α_f	=	21° C

Une difficulté supplémentaire pour cette comparaison résulte d'une part,de l'absence des mesures de viscosité dans une région de température intéressante où $f/b < 0{,}11$, et d'autre part la méconnaissance du T_g du Styrène. En utilisant la relation (49) et en tenant compte des masses inférieures à 1000 , on obtient $T_g^*(styr.) = -160{,}5°C$. En procédant de la même manière pour T_∞ on obtient $T_\infty(styr.) = -177{,}5°C$, c'est-à-dire $T_g(styr.) = -156{,}5°C$, en tenant compte (éq.52) de la différence $T_g - T_\infty = f_g/\alpha_f = 21°$ C . On peut donc estimer raisonnablement que $T_g(styr.) = -158 \pm 3°C$.

A partir de ces valeurs numériques extrapolées de α_f/b et f_g^*/b, on peut calculer (éqs. 24 et 27) les variations de la viscosité en fonction de 1/T (fig. 19). Nous avons effectué ce calcul pour 2 valeurs de T_g (indiquées sur la figure) respectivement égales à -156,5 &-160,5°C.On peut comparer ces variations à celles mesurées pour le styrène[51] ainsi que pour le toluène, l'éthylbenzène et le n-propylbenzène[43] dont la composition et l'encombrement moléculaires sont comparables à ceux du styrène monomère. Compte tenu du fait que la relation (24) cesse d'être

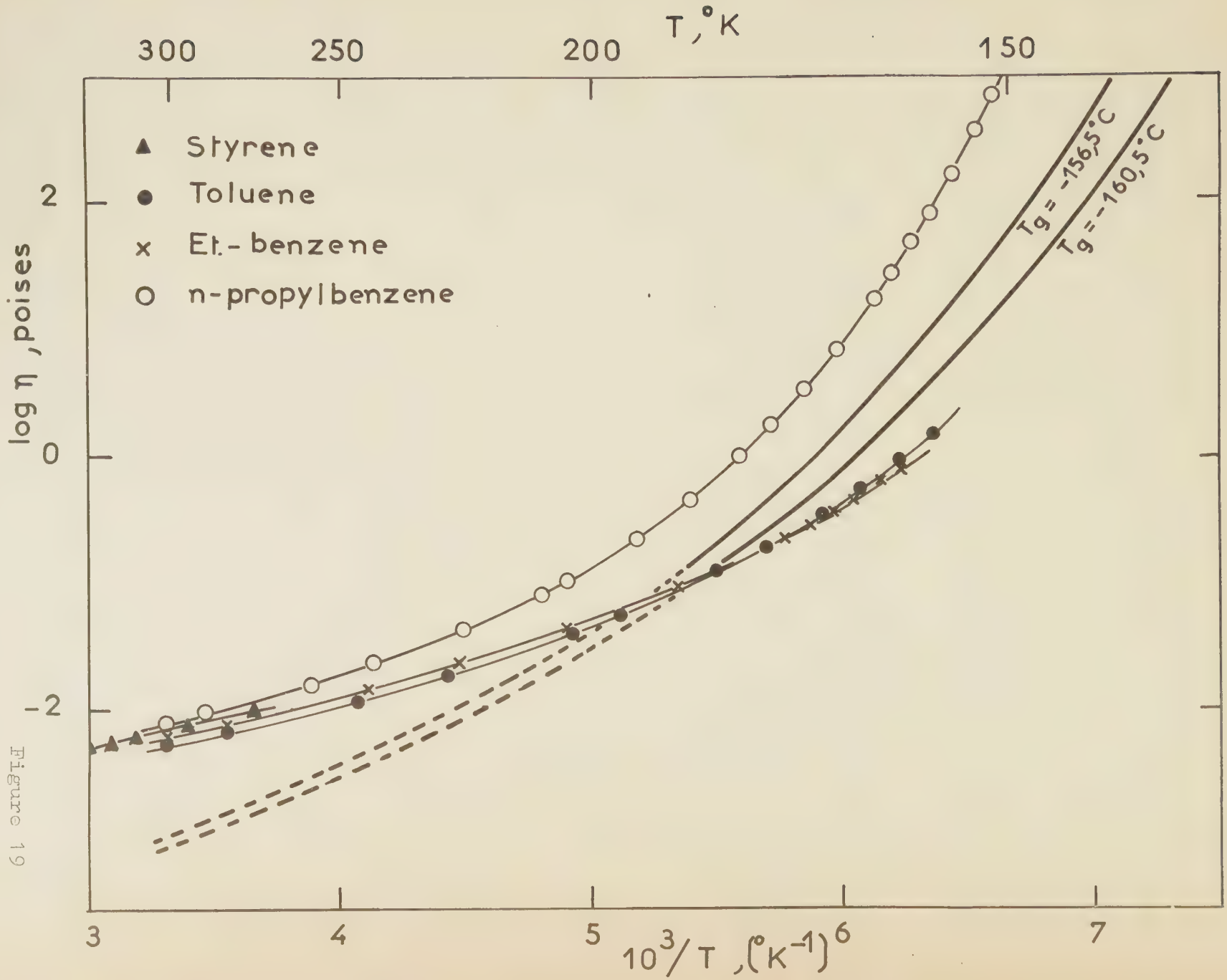

T, °K
300
250
200
150
▲ Styrene
● Toluene
x Et.-benzene
○ n-propylbenzene
log η, poises
2
0
-2
Tg = -156,5°C
Tg = -160,5°C
3
4
5
6
7
10³/T, (°K⁻¹)

Figure 19

valable pour $f/b > 0,11$ [43], (valeur à partir de laquelle les courbes calculées ont été prolongées en pointillés) et de l'indétermination sur la valeur de T_g(styr), on constate que les valeurs de η_o obtenues par cette extrapolation hardie, diffèrent moins que d'un ordre de grandeur des valeurs mesurées pour une série de corps semblables. Ceux-ci présentent d'ailleurs entre eux une différence appréciable alors que les variations thermiques de la viscosité du n-propylbenzène (*) est similaire à celle calculée pour le styrène.

Sans être positif, le résultat de cette comparaison sévère est encourageant et permet de confirmer d'une part, la consistance interne des relations précédentes qui interviennent dans l'extrapolation, d'autre part leur validité, tout au moins pour des chaînes dont le degré de polymérisation est égal ou supérieur à 2 .

(*) Le seul parmi ces corps dont la viscosité ait été mesurée [43] dans le domaine où $f/b < 0,11$.

CHAPITRE 3

RELAXATION EN REGIME LINEAIRE

Comme nous l'avons déjà indiqué , le microconsistomètre cône et plan permet de mesurer, après un régime d'écoulement permanent, la relaxation de la contrainte de cisaillement obtenue lorsqu'on arrête la rotation de la cuve (opération qui dure de l'ordre de 1/100 de seconde). On enregistre alors, en fonction du temps, la diminution de la contrainte exercée sur le cône. Le régime de relaxation est linéaire si la fonction de relaxation

$$\psi(t) = \sigma(t)/\ \sigma(o) \qquad (65)$$

est indépendante de la valeur initiale de la contrainte $\sigma(o) = \eta_o . \mathring{\gamma}$ Dans ce cas, la fonction $\psi(t)$ peut être exprimée à partir d'une des relations (6); par exemple, dans le cas d'une série de processus discrets, on a (cf.éq.6a) :

$$\psi(t) = \left[\sum_{i=1}^{m} \sigma_i(o)\ \exp.(-t/\tau_i)\right] \Big/ \sum_{i=1}^{m} \sigma_i(o) \qquad (66a)$$

c'est-à-dire,puisque $\sigma_i(o) = \eta_{i,o} . \mathring{\gamma} = \tau_i . G_i \mathring{\gamma}$ (cf.éqs.2 & 4)

$$\psi(t) = \frac{1}{\eta_o} \sum_{i=1}^{m} \tau_i . G_i \cdot \exp.(-t/\tau_i) \qquad (66b)$$

car en régime permanent précédant la relaxation, c'est-à-dire au temps t = o lorsque $\psi(o) = 1$ on a :

$$\sum_{i=1}^{m} \eta_{i,o} = \eta_o = \sum_{i=1}^{m} \tau_i . G_i \qquad (67)$$

Cependant, dans le cas de la relaxation après arrêt de l'écoulement, il est pratiquement impossible de déterminer la contribution des processus les plus rapides qui font intervenir des temps τ_i plus petits que le temps minimum (quelques 1/10 de seconde) compatible avec l'inertie du système d'entraînement et de l'enregistreur. Aussi ne peut-on observer que les processus de relaxation plus longs que ce temps minimum et admettre, en première approximation, que ces processus peuvent être représentés par la somme d'un nombre réduit de fonctions exponentielles, caractérisées par une amplitude initiale $\sigma_i(0)$ et un temps τ_i (cf.éqs.66), qui représente le comportement d'un nombre fini d'éléments de MAXWELL disposés en parallèle. Aussi avons-nous analysé les résultats en suivant une telle approximation qui correspond à l'expression (6a)

Nous avons déjà mentionné précédemment (§ 1.2.2.) que la déformation des organes de détection de la contrainte ainsi que de ceux de transmission, introduit nécessairement un <u>léger déplacement du cône</u> qui perturbe le régime de relaxation, par suite de la variation de $\dot{\gamma}$ en fonction du temps qui devrait être égale à zéro . Aussi doit-on corriger la courbe de relaxation enregistrée, en tenant compte de ce déplacement du cône. Cette correction correspond à une <u>réduction</u> soit de la contrainte $\sigma(t)$, soit de l'échelle des temps.

On peut montrer en effet que pour un élément de MAXWELL on a (cf. Annexe AI) :

$$\sigma(t) = \sigma_o \exp.\left(- \frac{t}{\tau} . \frac{C}{C+G} \right) = \sigma_o \exp.(-t_r/\tau) \qquad (68)$$

où t_r est un temps réduit et C une contrainte rapportée à la surface du cône ; on détermine expérimentalement cette contrainte en évaluant la déformation élastique du capteur de contraintes.(voir Annexe I). Si on ne s'intéresse qu'au temps de relaxation, on peut se contenter de représenter $\sigma(t)$ en fonction de t et de réduire

le temps de relaxation qui en résulte par le facteur C/C+G). Comme pour une cellule de mesure C est sensiblement constant, nous avons adopté cette dernière méthode dans la majeure partie des cas pour déterminer les temps de relaxation dont nous discuterons les variations par la suite.

3.1. Variations thermiques des temps de relaxation τ_m .

La figure 20 représente en fonction de log t_r,($t_r \simeq 0{,}88t$, t en secondes), les variations de $\sigma(t)/\sigma_o = \psi(t)$ pour l'échantillon 16 200 à différentes températures comprises entre 106 et 130° C. Au-dessous de cet intervalle de température en effet , la contrainte normale devient trop importante et l'on risque de détériorer la suspension de l'équipage mobile; d'autre part, au dessus de 130° C , le phénomène de relaxation devient trop rapide pour que l'inertie de l'équipage et le retard de l'enregistrement puissent être négligés. Cependant, dans cet intervalle de température, la viscosité et le temps de relaxation varient dans un rapport voisin de 4.10^3.

L'examen superficiel des courbes de la figure 20 montre d'une part, que ces courbes se superposent par une simple translation le long de l'axe des temps, d'autre part, que $\sigma(t)$ est sensiblement une fonction exponentielle du temps t_r . Effectivement, en représentant log $\sigma(t)$ en fonction de t_r, (*) on obtient des droites (fig. 21) dont la pente est égale à $-1/2{,}303$. On notera sur cette figure que toutes ces droites s'extrapolent à $\psi(t) = 1$ lorsque $t_r \to 0$.

(*) Par suite de la large variation de l'échelle des temps, nous avons dû ajuster l'échelle des abcisses de telle sorte que la majeure partie du phénomène soit représentée dans un espace réduit.

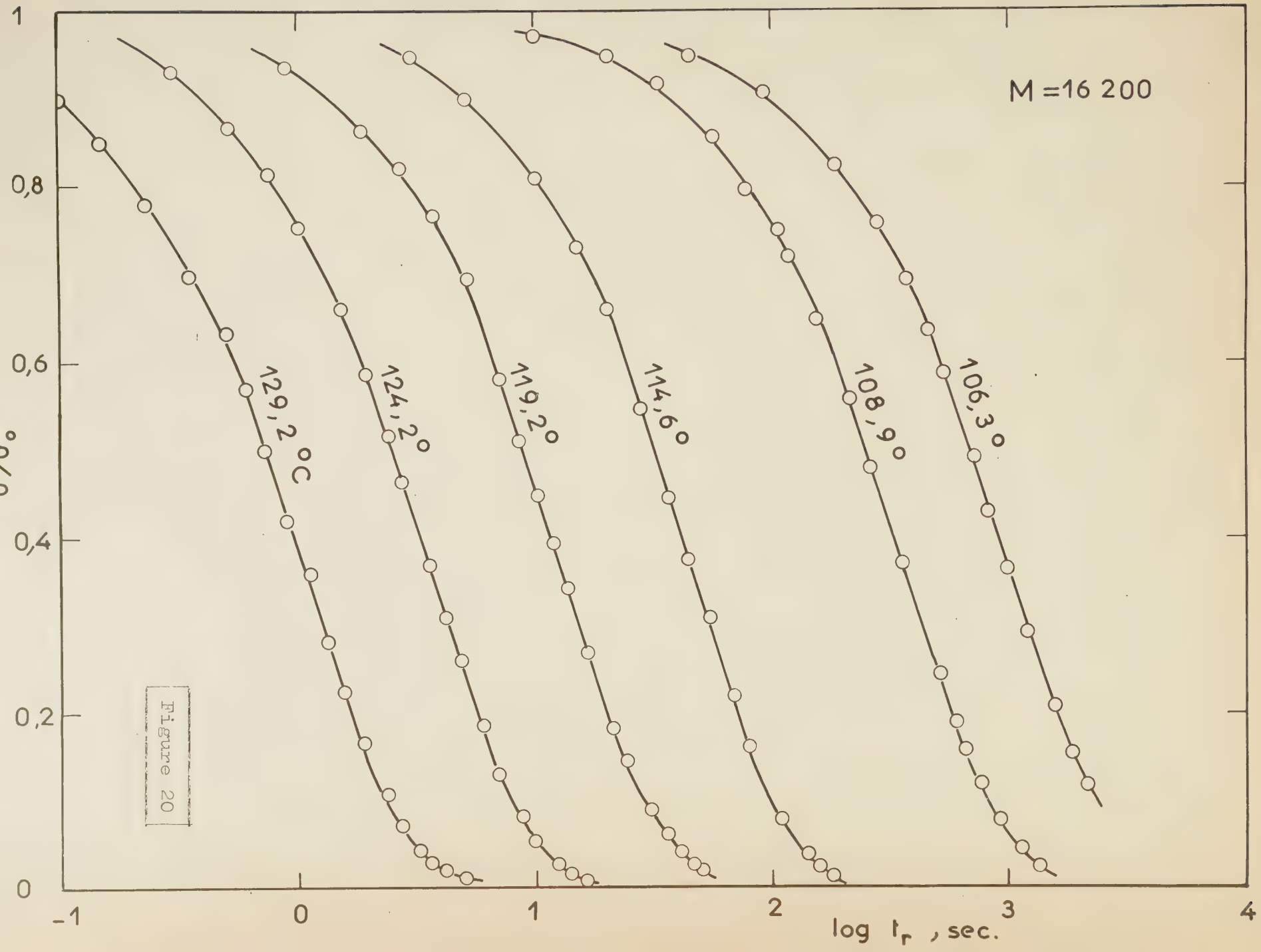

M =16 200
129,2 °C
124,2°
119,2°
114,6°
108,9°
106,3°
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
-1
0
1
2
3
4
log t_r , sec.

Figure 20

Ainsi, tout au moins pour cet échantillon, le phénomène de relaxation observé, ne fait intervenir qu'un seul temps qui doit correspondre au processus moléculaire le plus lent. Nous appellerons ce temps τ_m, qui représente la borne supérieure de la distribution des temps de relaxation.(68)

Il n'en est pas nécessairement ainsi pour des chaînes plus longues, notamment lorsque $M > M_c$. En effet, dans ce cas, on obtient encore des courbes similaires à celles de la figure 20, cependant, la représentation semi-logarithmique (fig. 22), ne se réduit pas à des droites issues du point où $\psi(t) = 1$ pour $t_r = 0$, mais fait apparaître une courbure initiale. Toutefois, cette courbure disparaît rapidement de sorte que $d \log \psi(t)/dt$ devient constant et les droites asymtotiques s'extrapolent à une valeur (cf.éq. 66b) :

$$\sigma_m(0)/\sigma(0) = G_m \tau_m / \eta_o = \psi_m(0) < 1 \qquad (69)$$

Ce comportement révèle que la relaxation fait intervenir au moins deux processus de temps τ_i différents ; la pente des droites asymptotiques pouvant être encore associée au processus le plus lent, correspondant au temps de relaxation τ_m défini précédemment.

On peut analyser ces courbes de relaxation d'une manière analogue à celle qu'on utilise pour déterminer la proportion et la durée de vie des composants d'un mélange de substances radioactives se décomposant d'une manière indépendante l'une de l'autre.(69) Cette méthode a été effectivement utilisée par TOBOLSKY(68) (procédé X), pour analyser les phénomènes de relaxation ; son emploi est cependant limité au cas où le rapport des divers temps τ_i successifs est suffisamment grand pour que leurs contributions puissent être séparées sans ambiguïté. Il semble que cette condition soit réalisée dans le phénomène observé ici qui fait intervenir les processus les plus lents.

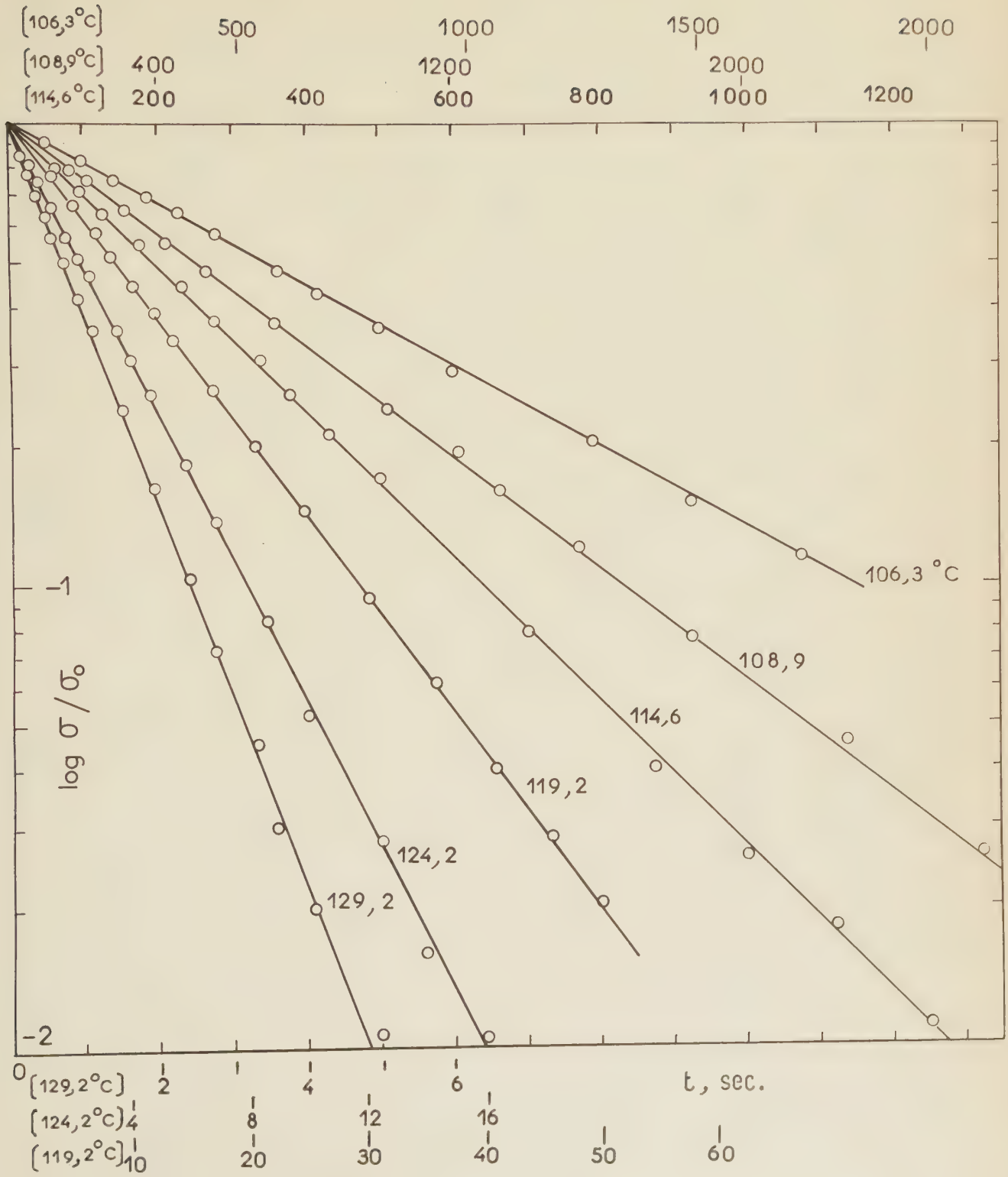

(106,3°C)
(108,9°C)
(114,6°C)
500
1000
1500
2000
400
1200
2000
200
400
600
800
1000
1200
106,3 °C
108,9
114,6
119,2
124,2
129,2
-1
-2
log σ/σ₀
0
(129,2°C)
2
4
6
t, sec.
(124,2°C)
4
8
12
16
(119,2°C)
10
20
30
40
50
60

Figure 21

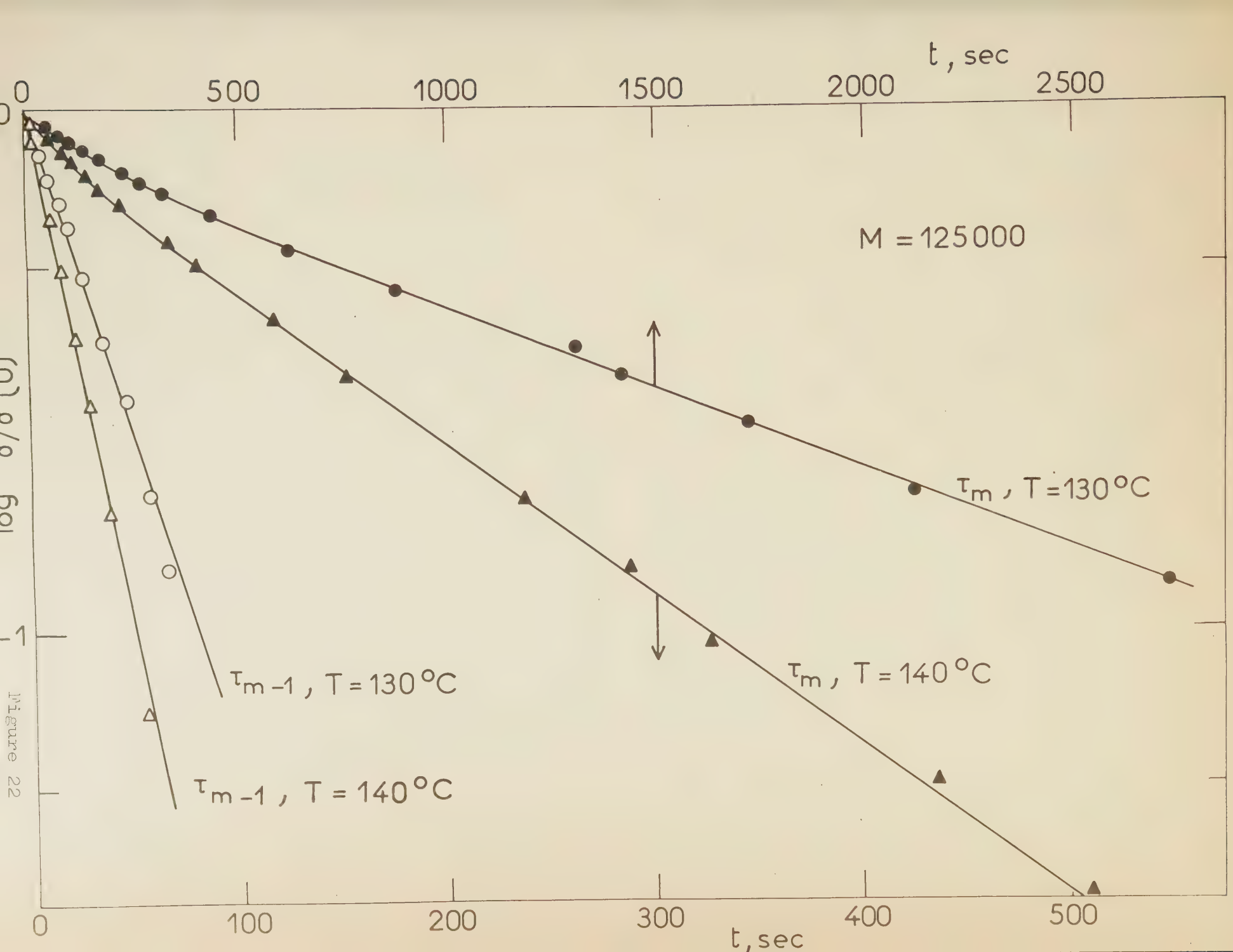

t , sec
0
500
1000
1500
2000
2500
M = 125000
τ_m , T = 130 °C
τ_m , T = 140 °C
τ_{m-1} , T = 130 °C
τ_{m-1} , T = 140 °C
log w/w(0)
-1
0
100
200
300
400
500
t, sec

Figure 22

La figure (22) montre en effet une telle décomposition où nous avons porté aussi en pointillés :

$$\log \left[\psi(t) - \psi_m(0) \exp.(-t_r/\tau_m)\right] = \log \sum_{i=1}^{m-1} \psi_i(0) \exp.(-t_r/\tau_i) \qquad (70)$$

pour l'échantillon $M = 125\,000$ à ϑ températures différentes.

On constate encore que le terme $\sum_{i=1}^{m-1} \psi_i(0) \exp(-t/\tau_i)$ se réduit à une fonction exponentielle, aux erreurs de mesure près, soit à $\psi_{m-1}(0) \exp.(-t/\tau_{m-1})$, le rapport des temps τ_m/τ_{m-1} étant sensiblement égal à 8, (*) quels que soient T et M .

3.2. Analyse des variations thermiques de τ_m .

Nous avons représenté sur la figure 23 les variations de ces temps τ_m (dont les valeurs sont indiquées dans le Tableau 1 en Annexe AIII) en fonction de 1/T pour 8 échantillons de masses comprises entre 16 200 et $1{,}2 10^6$. L'analogie entre ces courbes et celles représentant les variations de la viscosité (fig. 7) est frappante ; toutefois, les variations de τ_m ne couvrent ici que 4 décades par suite de la limitation de l'intervalle de température que nous avons déjà évoquée. Aussi avons-nous analysé ces

(*) Notons que, d'après la théorie de ROUSE[70], le phénomène de relaxation en solution diluée fait intervenir la somme des processus relatifs à la chaîne entière et à des sous-chaînes de longueur réduite dans un facteur entier, jusqu'à ce que la sous-chaîne corresponde au segment Gaussien. D'après cette théorie, le rapport des 2 temps de relaxation les plus longs, correspondant à la chaîne entière et à sa demi-longueur, doivent être dans un rapport de 1 à 4.

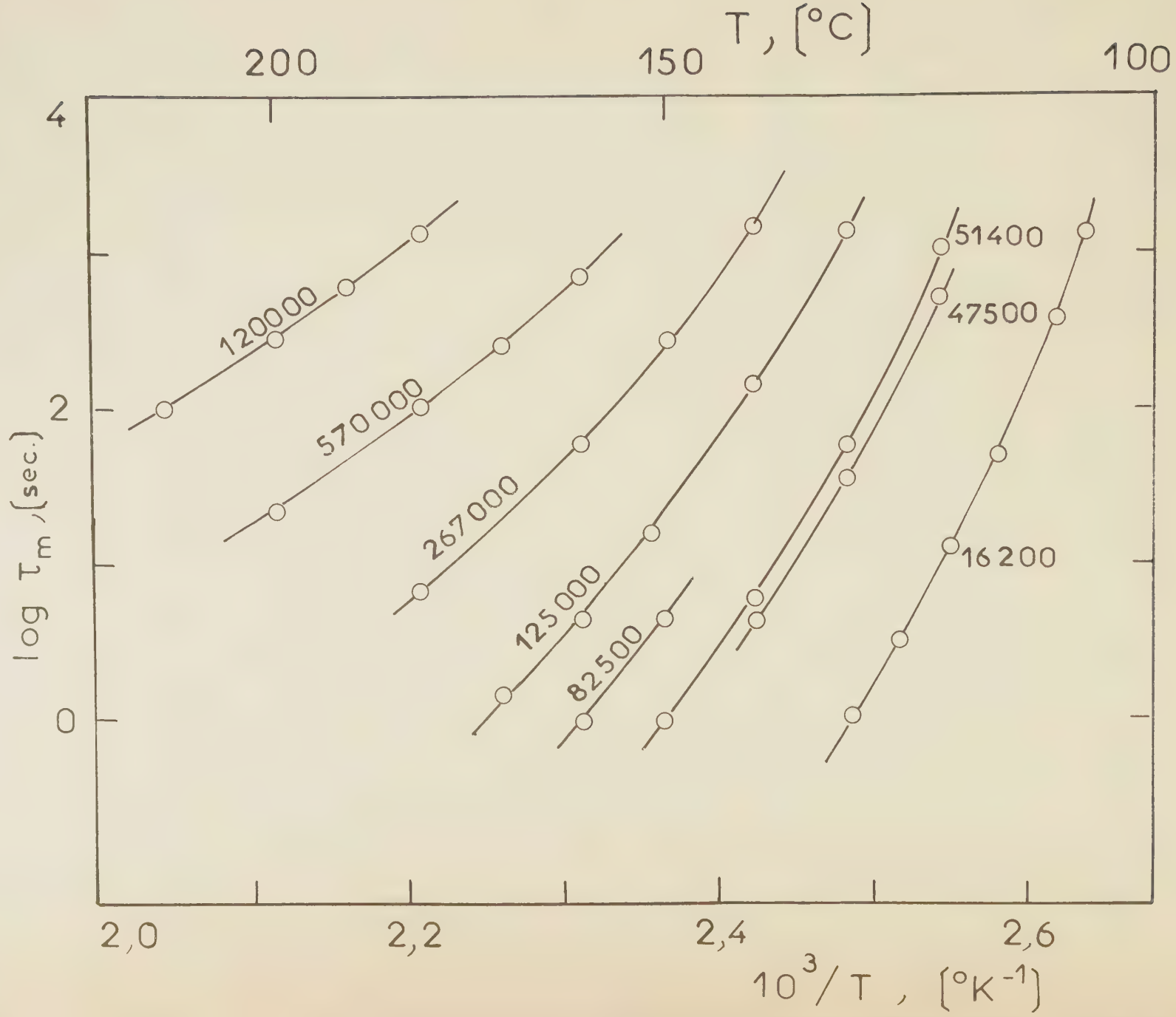

T , [°C]
200
150
100
4
2
0
log τ_m , (sec.)
120000
570000
267000
125000
82500
51400
47500
16200
2,0
2,2
2,4
2,6
$10^3/T$, [$°K^{-1}$]

Figure 23

variations de τ_m d'une manière similaire à celles de η_o, en essayant de séparer la contribution structurale de celle due à la variation thermique de la mobilité, en faisant appel aux relations de DOOLITTLE (éq.24) et de VOGEL (éq.30).

En suivant la méthode de première approximation de W.L.F., nous avons déterminé les valeurs des températures T_∞ (éq.33) (*) que nous avons précisées ensuite par la méthode d'itération (fig.9) Toutefois, par suite de l'intervalle restreint des températures où τ_m est mesurable, la valeur optima de T_∞ n'a pas pu être précisée généralement à mieux que $\pm$ 1ºC près, (ce qui entraîne une imprécision de l'ordre de 4 % sur la valeur de B, donc de (α_f/b).

En portant $\log \tau_m$ en fonction de $(T-T_\infty)^{-1}$, (cf. fig.11), on obtient immédiatement les valeurs de a_τ /2,303 et B_τ /2,303, c'est-à-dire (cf. éqs. 34c et 52) celles de $(\alpha_f/b)_\tau$ et de $(f_g^*/b)_\tau$ qui se réfèrent aux températures T_g^* (éq.49, Tableau 8). Le même procédé peut évidemment être appliqué aussi aux temps τ_{m-1} ; cependant, l'erreur qu'implique la méthode de détermination de ces temps est beaucoup plus grande que celle des temps τ_m. Toutefois comme le rapport τ_m/τ_{m-1} est sensiblement indépendant de la température et de la masse moléculaire, il est clair que le coefficient de température des temps τ_{m-1} sera identique, aux erreurs près, à celui des temps τ_m et, à mobilité égale, il en sera de même de sa variation avec la masse moléculaire.(Voir tableau 9).

En comparant les paramètres qui contrôlent la variation thermique du temps τ_m à celle de la viscosité (Tableaux 7 et 8)

(*) Equation où r_s est le rapport des temps τ_m à la température T et à la température de référence T_s .

Tableau 9

$10^{-5}.M$	T_∞ (°C)	$T_g^* - T_\infty$ (deg.)	8/2,303 (deg.)	a/2,303	$10^4 . \alpha_f/b$ (deg^{-1})	$10^2 . f_g^*/b$
0,162	61	31,7	460	-6,80	9,43	2,92
0,474	62	35,8	515	-6,25	8,42	3,02
0,514	61	37,1	520	-6,04	8,36	3,11
0,825	(62)	38,6	530	-5,25	8,20	3,02
1,25	61	38,2	532	-4,71	8,16	3,12
2,67	63	36,6	522	-3,52	8,32	3,05
5,70	62	37,8	525	-2,45	8,26	3,13
12,0	62	37,9	530	-1,20	8,22	3,12
(*) P. 0,469	69,4	27,6	320	/	13,6	3,75
moyenne $M \geqslant M_c$	62	38	525	/	8,26	3,14
P. 0,469 recalculé	68,5	28,5	337	/	12,86	3,66
moyenne + P.0,469	61	39	506	/	8,57	3,34

(*) PLAZEK, D.J., (Réf.32).

on est frappé par la modification importante de tous les paramètres, à l'exception de f_g^*/b dont la valeur moyenne (0,0310) coïncide avec celle obtenue auparavant (Tableau 8).

En réalité, les variations thermiques de τ_m devraient être légèrement différentes de celles de η_o (cf. éq. 67) si l'on tient compte de la variation du module G avec la température, module qui, selon la théorie de l'élasticité caoutchouteuse [53], doit être proportionnel à $T\rho$:

$$G = \rho R T / M \qquad (71)$$

Cependant, comme nous l'avons signalé précédemment (cf. page 49), la correction entropique $T\rho$ sur les variations thermiques de la viscosité, n'affecte que peu les paramètres du tableau (7); (une telle correction diminue cependant légèrement la valeur de l'exposant ν_1 (éq. 39a) qui passe de 1,10 à 1,08).

Il convient donc de conclure que la variation thermique de la mobilité des segments affecte le processus de relaxation d'une manière différente qu'elle agit sur la viscosité.(*) Cette conclusion est similaire à celle de PLAZEK [32] qui, en comparant les variations thermiques de la recouvrance de cisaillement à celles de la viscosité, trouve aussi des paramètres de mobilité très différents (Tableau 9, M = 46 900). On peut noter cependant que nos résultats concernant la viscosité sont pratiquement identiques à ceux rapportés par PLAZEK ; il en est de même en ce qui concerne les variations thermiques de la recouvrance et de la relaxation,

(*) Ce désaccord ne peut pas être attribué à la différence des intervalles de température explorés pour mesurer η_o et τ_m ; en effet, en limitant l'intervalle des températures de mesure de η_o à celui de τ_m, on ne modifie pratiquement pas les valeurs des paramètres qui contrôlent les variations thermiques de la viscosité.

comparaison sur laquelle nous reviendrons. On peut donc difficilement attribuer ce désaccord aux erreurs de mesure.

Il semble donc que la relaxation (ou la recouvrance) et l'écoulement visqueux fassent intervenir des coefficients de température différents qu'on doit attribuer à des mécanismes de déformation différents.

Dès lors, il est intéressant de comparer entre elles les variations thermiques de la mobilité qui interviennent respectivement dans les phénomènes de l'écoulement et de la relaxation ou de la recouvrance. Cette comparaison peut être effectuée commodément en représentant les variations thermiques de η_o et de τ_m ou des temps τ_i caractérisant la recouvrance, par rapport à une valeur de référence de ces paramètres, choisie conventionnellement à T_g ($\simeq 100°C$) par exemple. Cette comparaison ne peut être faite évidemment que dans le domaine des masses $M > M_c$, où les paramètres de mobilité sont indépendants de la masse moléculaire. Cela revient à exprimer les variations du facteur de réduction $\eta_o/\eta_{o,g}$ par une relation du type W.L.F. (éq. 32). Bien entendu, ce facteur de réduction r_g dépend de la masse moléculaire mais, pour $M > M_c$, on peut donner une relation générale puisque les paramètres contrôlant la mobilité des segments sont alors indépendants de M. En substituant les valeurs moyennes de f_g^*/b et de α_f/b dans la relation (32), on obtient ainsi pour la viscosité

$$\log r_g = \log \eta_o/\eta_{o,g} = - \frac{14,0\ (T-T_g^*)}{50 + T-T_g^*} \qquad (72a)$$

Nous avons représenté cette fonction sur la figure 24 en corrigeant les valeurs de r_g par le facteur $\frac{T_g\ \rho_g}{T\ \rho}$ qui tient compte de la variation de G avec la température (éq. 71). Le facteur de réduction r_g ainsi corrigé, est identique au facteur de

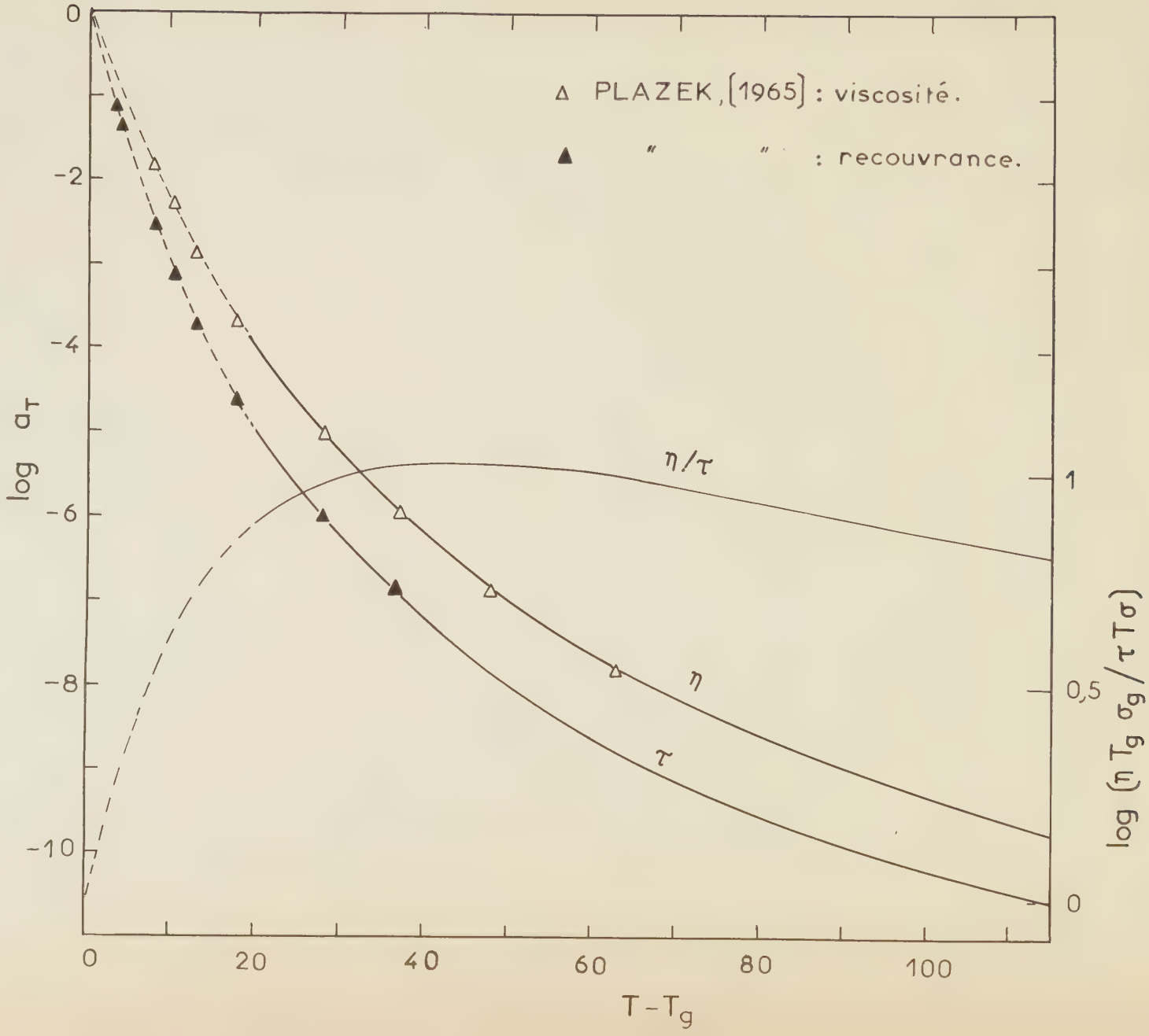

Δ PLAZEK, [1965] : viscosité.
▲ " " : recouvrance.
η/τ
η
τ
log a_T
log $(\eta T_g \sigma_g / \tau T \sigma)$
$T - T_g$
0
-2
-4
-6
-8
-10
1
0,5
0
0
20
40
60
80
100

Figure 24

translation [2], désigné couramment par le symbole a_T, qui mesure le rapport des temps de relaxation ou de retard à une température T et à la température T_g .

La courbe de la figure 24 correspondant à la variation thermique de η_o a donc pour expression :

$$\log a_T\ (\eta_o) = \log r_g . \frac{T_g\ \rho_g}{T\ \rho} \qquad (72\ b)$$

r_g étant exprimé par l'équation (72a).

De la même manière, on peut aussi exprimer $\log a_T\ (\tau_i)$ en admettant que la variation thermique de tous les temps τ_i soit identique, ce qui revient à admettre que le spectre des temps de relaxation et des retards est indépendant de la température T . En tenant compte des valeurs moyennes du Tableau (9), on a ainsi :

$$\log a_T\ (\tau) = \log \frac{\tau_m}{\tau_{m_g}} = - \frac{14,o\ (T-T_g^*)}{37,3 + T-T_g^*} \qquad (73\ a)$$

On notera que dans ces deux relations (72a) et (73a), le facteur $\mathcal{C}_1^g = b/2,303\ f_g^*$ (éq. 34a) est identique par suite de l'égalité des valeurs moyennes de f_g^*/b ; la valeur de $\mathcal{C}_2^g = T_g^* - T_\infty$ est par contre différente.

Ces deux fonctions (72b) et (73a) de $\log a_T$, sont représentées, sur la figure 24 , par des traits pleins dans l'intervalle des températures explorées, et en pointillés en dehors de cet intervalle. Nous y avons représenté aussi les valeurs de a_T rapportées par PLAZEK[32] déduites à partir de la variation thermique de la viscosité (entre 104,5 et 160,0ºC; symboles Δ) et de la recouvrance (entre 97 et 133,8ºC; symbole $\blacktriangle$) pour un échantillon de PS , M = 46 900 (T_g^* = 97ºC). L'intervalle des températures exploré par cet auteur, prolonge nos investigations tout en chevau-

chant notre propre domaine de mesure. On constate effectivement que les valeurs de a_T rapportées par PLAZEK coïncident pratiquement avec celles calculées à partir des équations (72b) et (73a). On doit noter cependant que PLAZEK rapporte des valeurs sensiblement différentes pour les paramètres de mobilité déduits de ses propres valeurs de a_T , en utilisant la méthode d'analyse W.L.F. (éq.35) qui ne constitue, comme nous l'avons dit, qu'une première approximation. En utilisant la méthode d'itérations successives, décrite à propos de la figure 8 , nous avons retrouvé effectivement, à partir des valeurs $\log a_T$ de PLAZEK, des valeurs des paramètres caractérisant la mobilité, qui sont sensiblement égales à celles indiquées dans les tableaux (8) et (9), ce qui démontre l'efficacité et l'objectivité de cette méthode d'analyse.

Cet accord est clairement illustré par les variations thermiques pratiquement identiques des temps de relaxation et des retards déduites respectivement de nos expériences et de celles de PLAZEK. En tenant compte des valeurs de a_T rapportées par cet auteur, dans un intervalle de températures que nous n'avons pas pu explorer, on peut recalculer une nouvelle moyenne pour les paramètres de mobilité ; ces nouvelles valeurs sont indiquées aussi dans le tableau (9), mais elles ne sont que peu différentes de celles déduites de la variation de τ_m .

En tenant compte de cette modification, l'expression (73a) devient :

$$\log a_T (\tau) = - \frac{13,85 \ (T-T_g^*)}{39 + T-T_g} \qquad (73b)$$

Cette relation s'applique par conséquent aussi bien à la relaxation qu'à la recouvrance dans un intervalle de température entre T_g et $T_g + 100^oC$.

Nous avons indiqué aussi sur la figure 24 le logarithme du rapport $a_T (\eta_o) / a_T (\tau) = a_T (G)$, qui croît rapidement entre

T_g^* et T_g^* + 30ºC , où il atteint un maximum ; ce rapport diminue ensuite lentement au-delà de cette température ; toutefois, cette diminution est du même ordre de grandeur que celui des erreurs cumulées sur $a_T(\eta_o)$ et $a_T(\tau)$. Aussi, dans le domaine des températures de nos expériences ($120 < T < 210$ºC), le rapport $a_T(\eta_o) / a_T(\tau)$ peut être considéré pratiquement comme constant et sensiblement égal à 9 ± 1 .

3.3. Variations de τ_m avec la longueur des chaînes.

En portant log τ_m en fonction de $(T-T_\infty)^{-1}$ ou de b/f (cf. figs.11 et 12), on obtient immédiatement par extrapolation la valeur du facteur a_τ (tableau 9) qui rentre dans les équations de DOOLITTLE (éq. 24) et de VOGEL (éq. 30) et qui doit dépendre essentiellement de l'architecture moléculaire. La variation du paramètre a_τ en fonction de la masse moléculaire, suit en effet une loi analogue à celle de la viscosité (éqs.38 et 39) comme le montre la figure 25 et l'on peut écrire :

$$a_\tau = a_{c,\tau} + \nu \ln (M/M_c) \qquad (74a)$$

où $a_{c,\tau} = -2{,}303 \times 6{,}52 = -15{,}02$

et $\nu_2 = 3{,}50 \pm 0{,}05$ pour $M > M_c$

Ne disposant que d'un seul échantillon dans le domaine $M < M_c$, on ne peut pas déterminer de manière précise l'exposant ν_1 et la valeur de la masse critique M_c . En admettant cependant que cette masse est identique à celle obtenue à partir des variations de la viscosité (fig. 13) : $M_c = 37\,500 \pm 2000$, on obtient $\nu_1 = 0{,}95$, valeur légèrement inférieure à celle trouvée précédemment. Cette différence peut être attribuée à l'erreur expérimentale

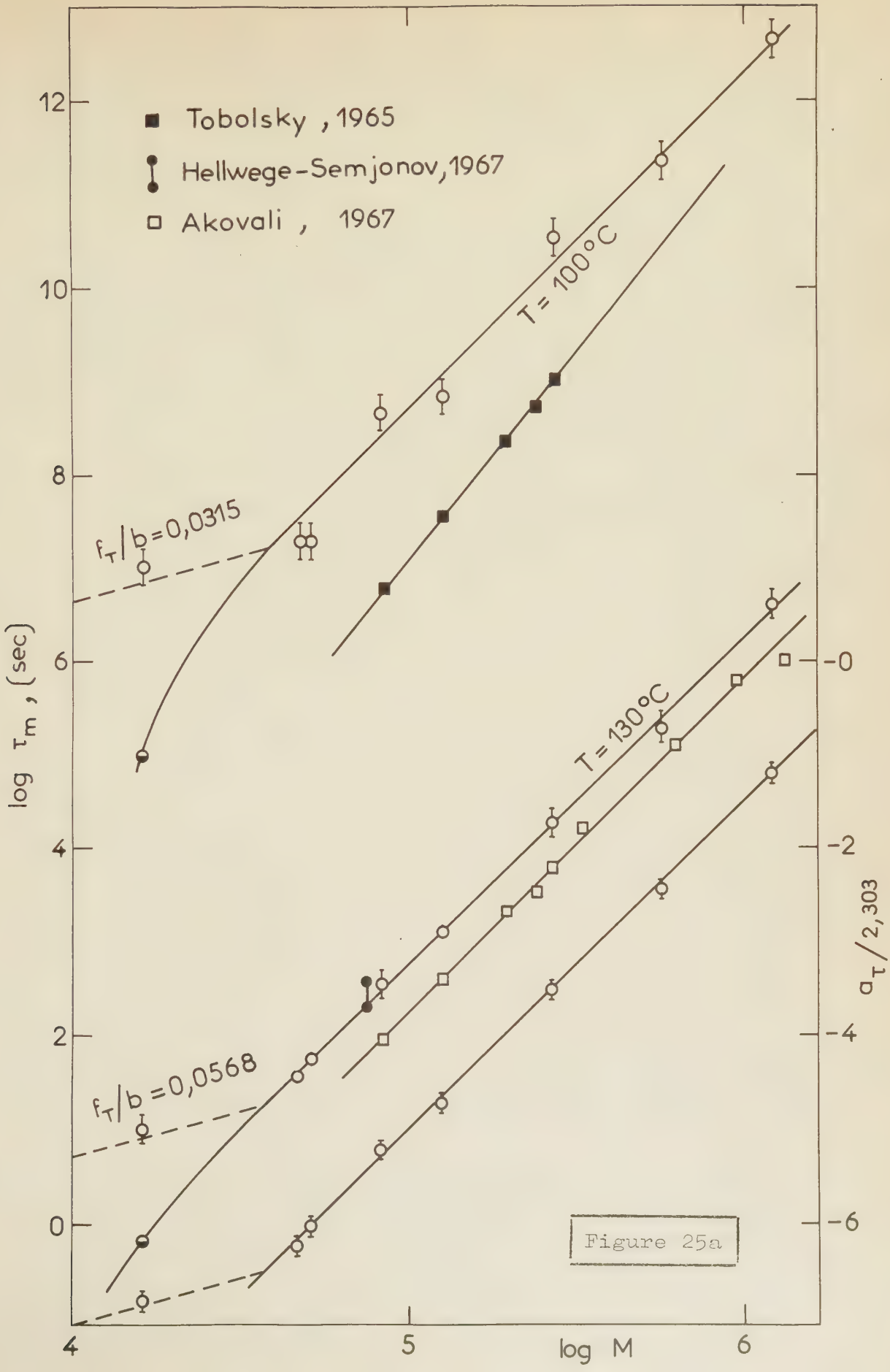

Tobolsky , 1965
Hellwege-Semjonov, 1967
Akovali , 1967
T = 100°C
T = 130°C
$f_T/b = 0{,}0315$
$f_T/b = 0{,}0568$
log τ_m , (sec)
$a_T/2{,}303$
log M
12
10
8
6
4
2
0
-0
-2
-4
-6
4
5
6

Figure 25a

sur a_τ pour l'échantillon M = 16 200, de sorte que l'on peut admettre raisonnablement que l'exposant ν_1 est sensiblement égal à l'unité.

Nous avons représenté aussi sur la figure 25 les variations de $\log \tau_m$ à 2 températures constantes : T = 100 et 130° C, auxquelles correspondent, tout au moins pour $M > M_c$, des valeurs moyennes de f/b respectivement égales à 0,0315 et 0,0568 (*). Comme sur la figure 14, on constate que pour $M > M_c$, la pente $(\partial \log \tau_m / \partial \log M)_f$ est indépendante de la valeur particulière de la température et de b/f, tandis que, pour l'échantillon M = 16 200, les valeurs de $\log \tau_m$ correspondant aux mêmes valeurs de T et f/b sont différentes. Cette différence est évidemment due à la variation des paramètres de volume libre avec la masse dans le domaine $M < M_c$. Toutefois, ici encore, la pente ν_1 (éq. 74 a) est sensiblement égale à l'unité.

Nous avons indiqué aussi sur la figure 25 quelques valeurs de τ_m (en sec.) - symboles □ - déterminées à partir de la relaxation de la contrainte de traction à T = 100 et 130°C respectivement par TOBOLSKY et al.[21] ainsi que par AKOVALI[22]. (**) On constate d'une part que ces valeurs sont nettement inférieures à celles que

---

(*) Sur cette figure, nous avons différencié les valeurs interpolées ou mesurées (symbole O) de celles extrapolées (symbole Ō) afin de montrer l'erreur probable.

(**) En réalité, AKOVALI[22] rapporte dans son tableau V les valeurs de τ_m à 129° C que nous avons réduit à 130° C en les multipliant par un facteur $a_T (\tau, 130) / a_T (\tau, 129) = 0,764$ (cf. éq.73a). Les valeurs de $\tau_{m,100}$ de TOBOLSKY et al.[21] se réfèrent au tableau III de leur publication.

nous avons déterminées, et d'autre part, que la pente $(\partial \log \tau_m / \partial \log M)_T$ varie de 3,6 (à τ = 130ºC) à 4,4 (à T = 100ºC), (*) bien qu'il s'agisse des mêmes fractions de PS. et du même type d'expérience. Ce désaccord résulte en partie du facteur de réduction a_T de ces auteurs qui ont admis que la variation thermique de τ_m est identique à celle de la viscosité, et ont utilisé une relation peu différente de l'équation (72a): (c_1^g = 14,5, c_2^g = 50,4). Cependant, cette réduction erronée ne peut pas expliquer la grande différence de pente $(\partial \log \tau_m / \partial \log M)_T$ entre 130º C et 100º C, et réduit considérablement la confiance qu'on peut avoir dans les valeurs de τ_m rapportées par ces auteurs.

Notons encore à ce propos que la valeur de τ_m déterminée par HELLWEGE et SEMJONOV [19] à 165º C pour une fraction de PS M = 74 000 ($\tau_{m,165}$ = 0,5 à 1 sec) et réduite à 130º C à l'aide de la fonction $a_T(\tau)$, (éq.73a), est en bon accord avec nos résultats (Points noirs sur la figure 25 a).

Dès lors, on peut représenter les variations de τ_m par une relation similaire à celle de la viscosité (éq. 44c) et écrire :

$$\ln \tau_m = a_{c,\tau} + \nu . \ln (M/M_c) + (b/f) \qquad (74b)$$

où $a_{c,\tau}$ = -2,303 x 6,52 (cf. éq.74a) et ν prend respectivement

---

(*) Notons que TOBOLSKY et al [21] rapportent $(\partial \log \tau_m / \partial \log M)_{100°C} = \nu_2 = 4,0$. Il est clair cependant que les valeurs de τ_m à 100ºC rapportées par ces auteurs et reproduites sur la figure 25 a correspondent à ν_2 = 4,3, les masses moléculaires considérées dans ce calcul étant celles de Mc CORMICK [18]. En tenant compte des mesures de masses moléculaires de TOBOLSKY (dont les valeurs diffèrent légèrement de celles de Mc CORMICK), la valeur ν_2 se trouve être dans ce cas égale à 4,7.

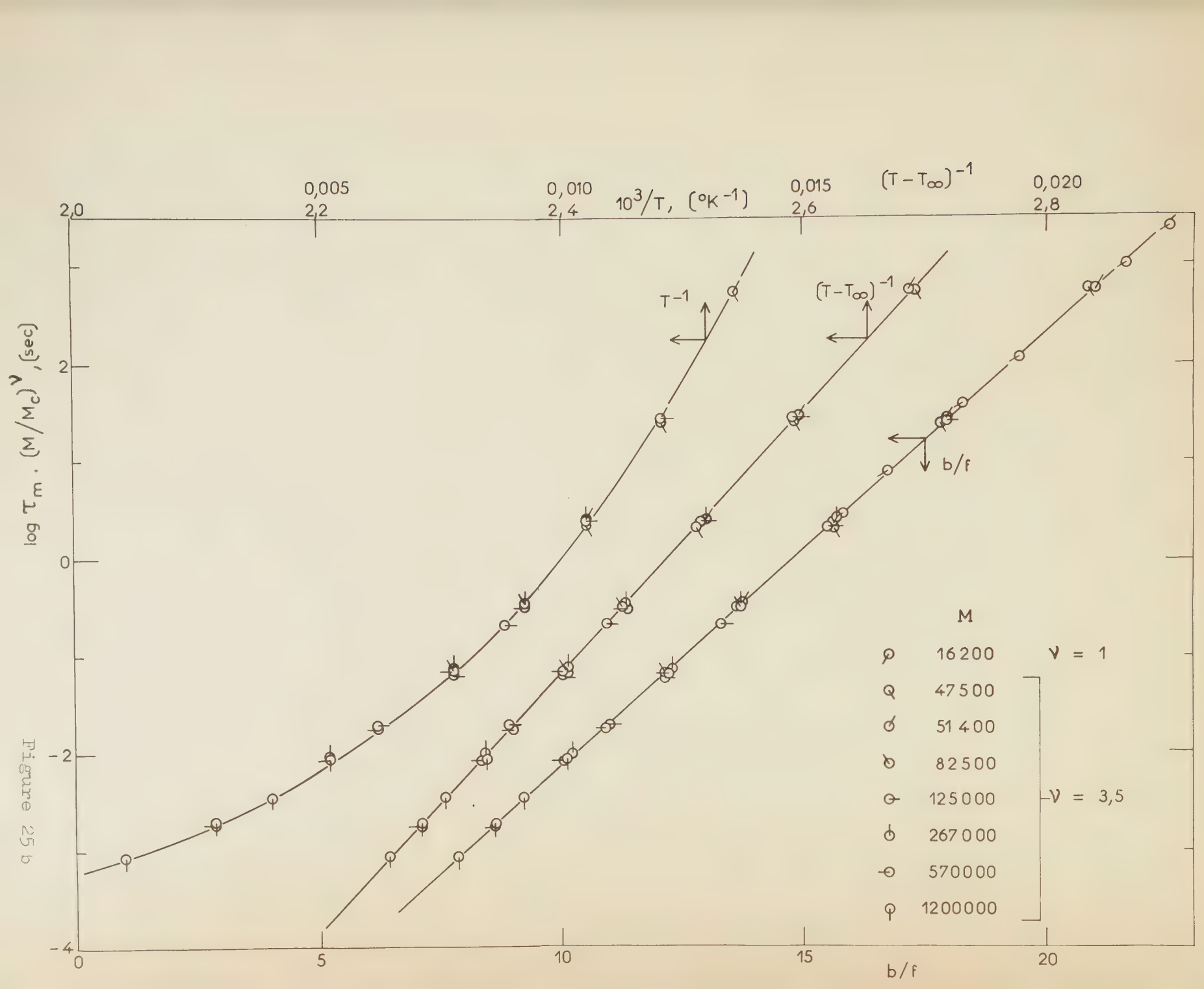

0,005
2,2
0,010
2,4
$10^3/T$, ($°K^{-1}$)
0,015
2,6
$(T-T_\infty)^{-1}$
0,020
2,8
2,0
$\log \tau_m \cdot (M/M_c)^\nu$, (sec)
2
0
-2
-4
T^{-1}
$(T-T_\infty)^{-1}$
b/f
M
16200
47500
51400
82500
125000
267000
570000
1200000
ν = 1
ν = 3,5
0
5
10
15
20
b/f

Figure 25 b

la valeur $\nu_1 \simeq 1 ; (M < M_c)$ et $\nu_2 = 3,5 ; (M > M_c)$. On voit en particulier que pour $M > M_c$, $\tau_{m,g}$ est proportionnel à $M^{3,5}$, la valeur de $(b/f_g^*)_\tau$ étant sensiblement constante.

La relation (74b) et l'invariance des paramètres du tableau (9) caractérisant la mobilité des segments pour $M > M_c$ implique qu'en portant $\log \tau_m - 3,5 \log(M/M_c)$ en fonction de l'une des variables $T^{-1}, (T-T_\infty)^{-1}$ ou b/f, on doit obtenir une courbe unique pour tous les échantillons de masses élevées. La figure 25b représente ces 3 courbes composites en fonction de ces 3 variables pour les 7 échantillons dont la masse $M > M_c$. On constate que les valeurs de $\log \tau_m$ portées sur la figure 23 s'alignent effectivement le long de 3 courbes maitresses dont deux se réduisent d'ailleurs à des droites dont les pentes sont respectivement égales à $B_\tau/2,303$ et $1/2,303$ lorsqu'on porte successivement en abcisse $(T-T_\infty)^{-1}$ ou $(b/f)_\tau$. Sur cette dernière droite, nous avons pu inclure les valeurs de τ_m correspondant à l'échantillon M = 16200 en adoptant pour ν la valeur $\nu_1 = 1$. Ces courbes réduites confirment la consistance interne de l'analyse des variations de τ_m avec la température et la masse moléculaire, ainsi que la validité des relations (74a) et (74b).

3.4. Variations du module de cisaillement G

D'après la théorie de ROUSE [70], on peut écrire pour la zone terminale de la relaxation une relation entre la viscosité newtonienne et le module élastique G :

$$\eta_o = G \sum_{i=1}^{m} \tau_i \qquad (75)$$

où G représente le module de cisaillement dont la valeur dépend de la masse moléculaire selon la théorie de l'élasticité caoutchouteuse comme [2] :

$$G = R\,T\,\beta/M \quad ; \text{ cf.éq. 71} \qquad (76a)$$

Dans la somme $\sum \tau_i$, d'après la théorie de ROUSE, le temps de relaxation le plus long τ_m constitue le terme principal de sorte que l'on a :

$$\sum \tau_i = \tau_m \sum 1/p^2 = \tau_m \pi^2/6 = \tau_m/0,61 \qquad (77)$$

p étant la suite des nombres entiers ; on peut écrire aussi :

$$G = \eta_o / \sum \tau_i = 0,61 \ \eta_o / \tau_m \qquad (78)$$

Il est intéressant de comparer les variations de G en fonction de M, telles qu'elles résultent de la théorie de l'élasticité (éq.76a), et du rapport η_o / τ_m (éq.78). Aussi avons-nous porté sur la figure 26 d'une part :

$$\log G = \log RT\rho - \log M \qquad (76b)$$

en choisissant pour T, 403ºK (T = 130ºC) où le rapport η_o / τ_m atteint son maximum (cf. fig.24); d'autre part, les points figuratifs représentent les valeurs de G obtenues à partir de la relation (78) en y substituant les valeurs expérimentales de η_o et de τ_m. On constate que $0,61 \ \eta_o / \tau_m$ est sensiblement constant, tout au moins pour $M > M_c$, mais sa valeur est 6,6 fois inférieure à celle qui correspond à $M = M_c$ d'après la théorie de l'élasticité caoutchouteuse (éq. 76a) . Il ne nous a pas été possible de déterminer l'origine de ce désaccord grave, dû essentiellement au fait que les variations de η_o et de τ_m avec la masse moléculaire, sont identiques, c'est-à-dire que le facteur structural qui intervient dans ces deux paramètres ne diffère que par un facteur constant $a_c(\eta) / a_c(\tau) = 3,55 \ 10^4$.

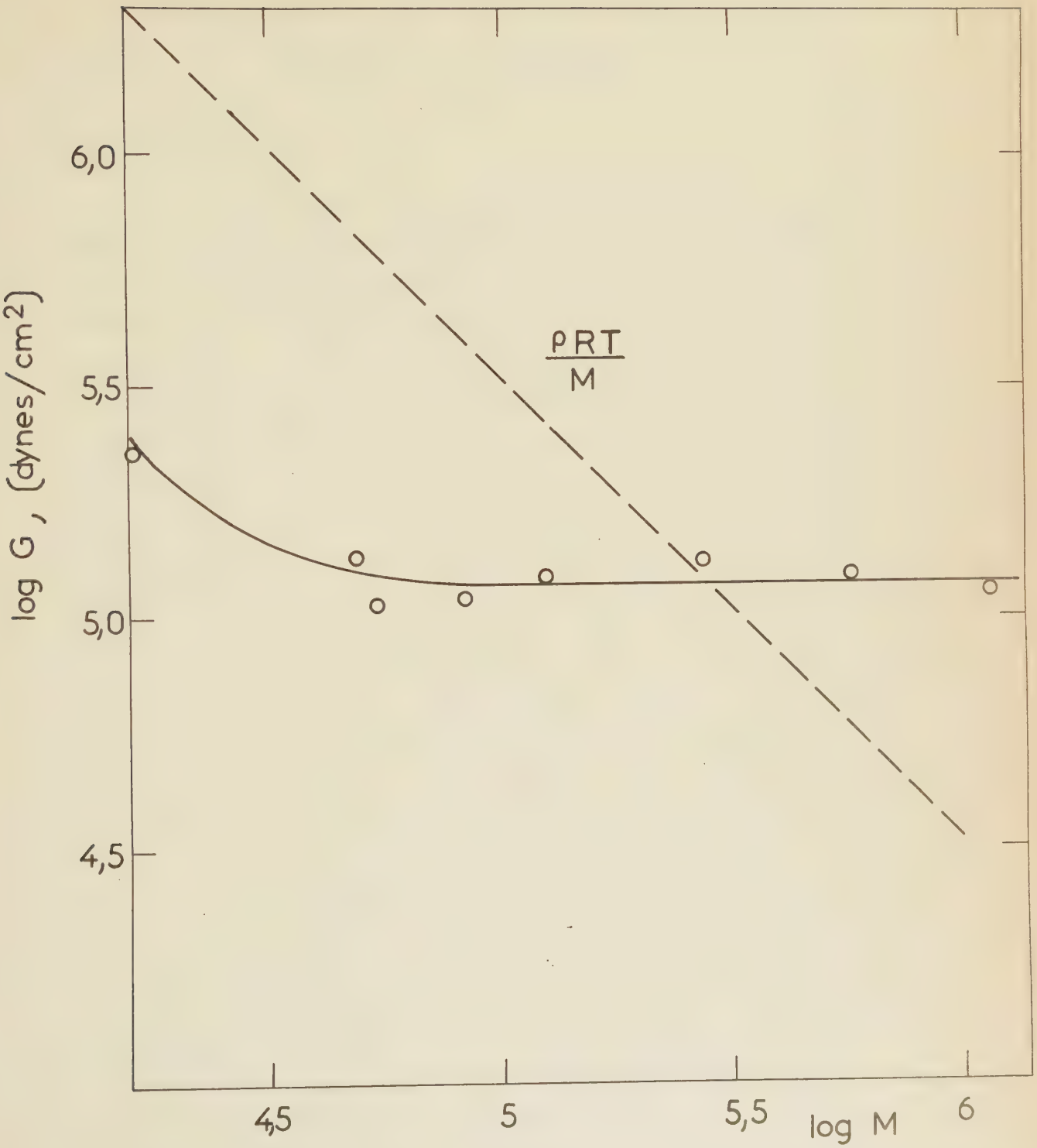


Figure 26

CHAPITRE 4

ECOULEMENT NON-NEWTONIEN

4.1. Viscosité

Le comportement non linéaire des polymères fondus se traduit généralement par une diminution plus ou moins rapide de la viscosité ou du temps de relaxation apparents lorsque la vitesse de déformation, $\dot{\gamma}$, ou la contrainte de cisaillement, σ , deviennent suffisamment grandes. Cette diminution est liée à la déformation et à l'orientation des molécules[50b,70] et peut être caractérisée par des relations non-linéaires entre les composantes des tenseurs de contrainte et de déformation [3-5]. Pour des valeurs très élevées de $\dot{\gamma}$ ou de σ, on atteint généralement un second régime newtonien, caractérisé par une viscosité η_{oo}, dans la mesure où le rapport $\sigma/\dot{\gamma}$ devient de nouveau indépendant de $\dot{\gamma}$ (cf.éqs.2 et 8); le rapport η_{oo}/η_o peut atteindre des valeurs très petites, de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} [72-76]. Toutefois, on ne trouve actuellement que peu de travaux qui couvrent le domaine entier de ces variations dans le cas des polymères fondus [72]. Par contre, les expériences se limitant à des écarts faibles sont plus nombreux [77-80]. Les effets observés ont été souvent liés à la polydispersité des masses moléculaires [77-81] et aux enchevêtrements.[77]

Nos investigations ne couvrent aussi qu'un domaine restreint de l'écoulement non-newtonien observé avec des échantillons de masse moléculaire $M > M_c$. Cette restriction est dûe à la limitation du domaine des contraintes réalisables avec le microconsistomètre, limitation qui ne permet d'observer des écarts non-newtoniens que pour des chaînes suffisamment longues. Le minimum dans le cas particulier de nos investigations correspond sensiblement à M_c ; cependant, nous n'excluons nullement la possibilité d'observer

de tels effets avec des échantillons de masses moléculaires plus petites, lorsqu'ils sont soumis à des contraintes suffisamment grandes.

Dans ce qui suit, nous rapportons les mesures de la viscosité apparente $\eta = \sigma / \dot{\gamma}$ (éqs.8 et 9) que nous étudions en fonction de $\dot{\gamma}$ et de σ. Nous analysons ensuite les variations de l'écart non-newtonien η / η_o en fonction de la température et de la masse moléculaire. La plupart des résultats numériques de ces mesures sont rassemblés dans les tableaux A_2 - A_7 en Annexe III, et nous nous limiterons ici à en rapporter quelques exemples caractéristiques afin d'illustrer les phénomènes étudiés.

4.1.1. Variations de l'écart non-newtonien en fonction de la contrainte

Les diverses expressions théoriques[70,80,91,92] et semi-empiriques[20,88,89] couramment proposées, relient les variations non-newtoniennes soit à la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$, soit à la contrainte σ ou à des fonctions de ces deux paramètres : par exemple $\dot{\gamma} \tau$, $\dot{\gamma} \eta_o$, etc...

Nous examinerons successivement ici les variations de ces écarts en fonction de $\dot{\gamma}$ et de σ.

Puisque, pour des masses moléculaires comprises entre $5\ 10^4$ et $8\ 10^5$ le microconsistomètre permet aussi bien d'observer le régime newtonien que le régime non-newtonien, on peut aisément comparer les variations de η / η_o obtenues à des températures différentes. La figure 27 représente une telle réduction en fonction de log $\dot{\gamma}$ pour la fraction de PS, M = 125 000. Nous y avons indiqué aussi les valeurs de log η / r_s où r_s (éqs.31a et 32) représente le facteur de réduction des viscosités newtoniennes à une température de référence T_s = 160° C ; le facteur se calcule aisément à partir des valeurs moyennes - pour $M > M_c$ - des paramètres de mobilité indiqués dans le tableau (8).

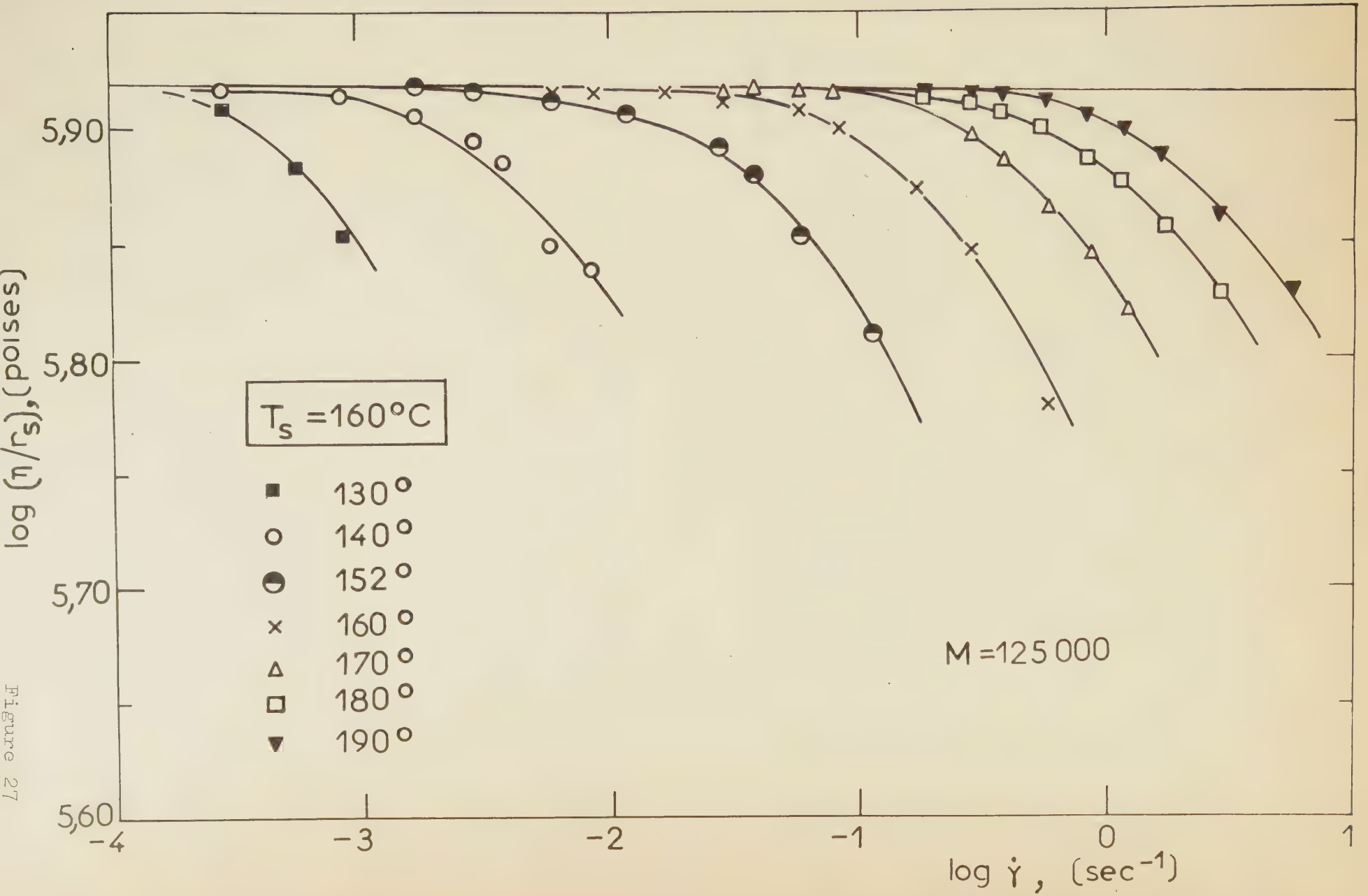

5,90
5,80
5,70
5,60
log (η/rs), (poises)
Ts =160°C
130°
140°
152°
160°
170°
180°
190°
M =125 000
-4
-3
-2
-1
0
1
log γ̇ , (sec-1)

Figure 27

On constate sur cette figure, que les écarts newtoniens obtenus à différentes températures ($130 < T < 190^{\circ}C$) se détachent nettement les uns des autres, seuls leurs paliers newtoniens coïncidant par suite de la réduction des valeurs de η_o à une même température de référence T_s. La similitude de forme des différentes courbes suggère cependant la possibilité de superposition par une translation le long de l'axe des log $\mathring{\gamma}$,sur laquelle nous reviendrons.

Si au lieu de log $\dot{\gamma}$ on porte log σ = log $\eta \mathring{\gamma}$ en abcisse, on obtient, aux erreurs près, une courbe composite unique de η / η_o comme le montre la figure 28 relative aux mêmes mesures que la figure 27 . Cette figure montre clairement que le paramètre fondamental qui contrôle le régime non-linéaire, est la contrainte <u>effective</u> de cisaillement, c'est-à-dire que l'on a

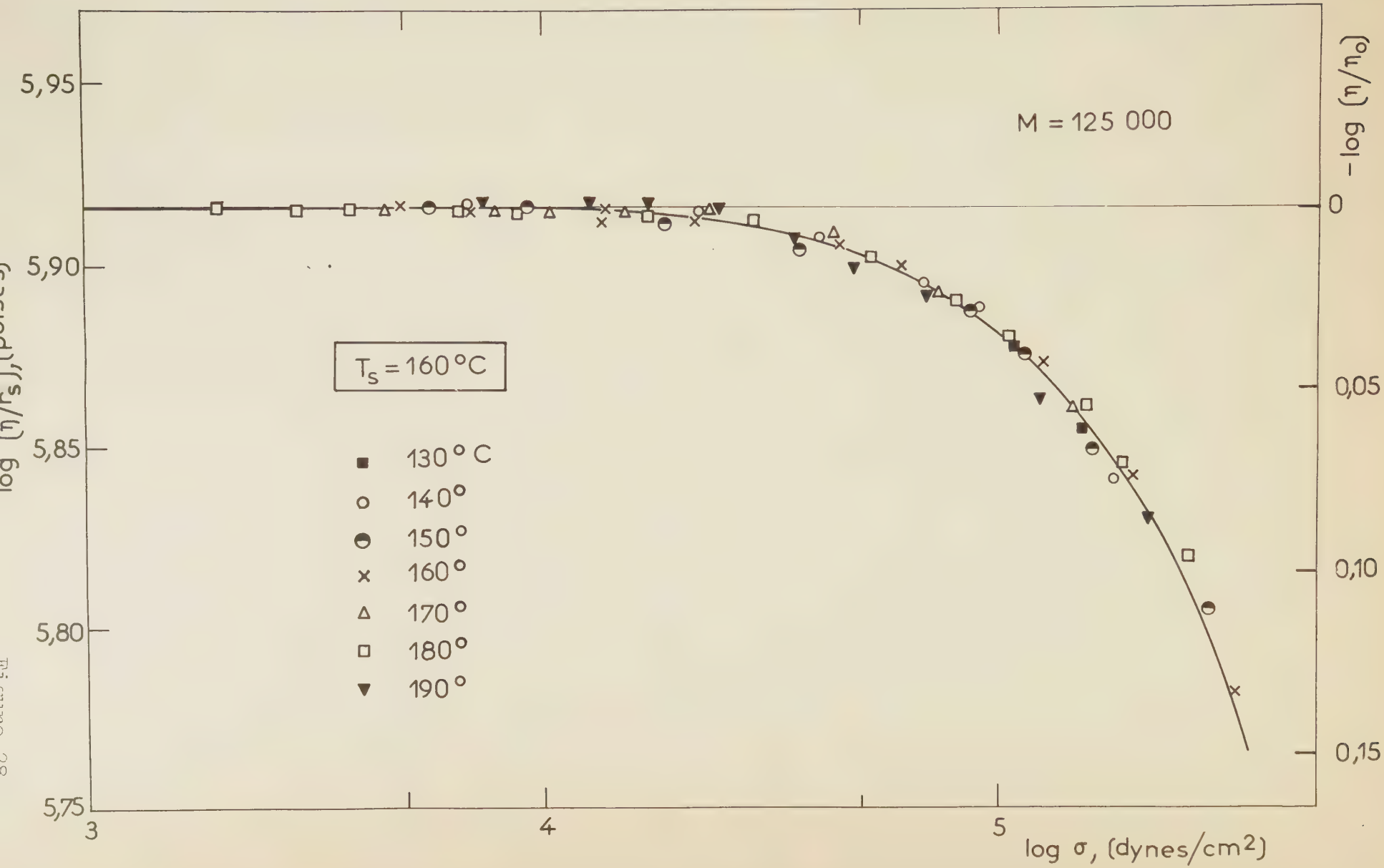
$$\eta/\eta_o = \Psi_3(\sigma) \leqslant 1 \qquad (79a)$$

Il en résulte qu'on peut aussi faire coïncider les courbes de la figure 27 si l'on porte, au lieu de $\mathring{\gamma}$ une contrainte <u>fictive</u> $\mathring{\gamma}.\eta_o$ qui est égale à la contrainte que subirait l'échantillon si sa viscosité était invariante et égale à η_o . Toutefois, cette contrainte fictive ne dépend encore que de la contrainte effective σ car on a (éq. 78)

$$\mathring{\gamma}\eta_o = \mathring{\gamma}\eta / (\eta / \eta_o) - \sigma/\Psi_3(\sigma) \qquad (79b)$$

Ces conclusions sont en accord avec celles rapportées par la plupart des auteurs.[11,72,73]. Dans la suite de ce travail nous représenterons - sauf indication contraire - l'écart non-newtonien η / η_o en fonction de la contrainte <u>effective</u> pour en préciser les variations en fonction de T et de M.

La figure 28 montre aussi que la variation thermique de


M = 125 000
T_s = 160 °C
130 ° C
140°
150°
160°
170°
180°
190°
log (η/r_s), (poises)
5,95
5,90
5,85
5,80
5,75
3
4
5
log σ, (dynes/cm²)
- log (η/η₀)
0
0,05
0,10
0,15

la mobilité affecte de manière sensiblement identique le régime non-linéaire et le régime linéaire. S'il n'en était pas ainsi, les points figuratifs de la figure 28, ne s'aligneraient pas le long d'une courbe maîtresse unique ; la dispersion des points est en effet de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales. Autrement dit, la fonction $\varphi_3(\sigma)$ est indépendante de T . Toutefois par suite de la nature entropique de l'élasticité du milieu, le paramètre réduit $\sigma / \rho T$,(où T est la température absolue) conviendrait mieux théoriquement (*), mais les erreurs expérimentales ne permettent pas de mettre en évidence l'utilité d'une telle réduction dont l'effet maximum dans un intervalle de température de 50º C est de l'ordre de 10 % . Aussi négligerons-nous dans la suite, cette réduction afin de simplifier l'analyse.

La possibilité d'extension de cette "simplicité thermorhéologique" au régime non-linéaire, est en accord avec les observations d'autres auteurs,[73] notamment avec celles rapportées récemment par THIRION et CHASSET pour la relaxation en extension des vulcanisats du caoutchouc[82].

4.1.2. Variations de η / η_o en fonction de la longueur des chaînes.

Dès lors, on peut adopter le même procédé de réduction pour chacune des fractions étudiées et comparer entre elles les courbes ainsi obtenues, afin de mettre en évidence les variations éventuelles de $\varphi_3(\sigma)$ avec la longueur des chaînes.

(*) Cela correspond à prendre comme paramètre fondamental[50,70,80]

$$\mathring{\gamma}\, \tau_m \propto \mathring{\gamma}\, \eta_o / G = \sigma / G = \sigma M / \rho RT = Y$$

La figure 29 représente une famille de courbes réduites (de manière analogue à la fig.28) pour 6 fractions dont la masse moléculaire varie de $4{,}75.10^4$ à $1{,}2.10^6$. On constate que pour atteindre une même valeur de $\Psi_3(\sigma)$, il est nécessaire d'exercer une contrainte de cisaillement d'autant plus grande que la masse moléculaire est plus petite.

La figure 29 suggère immédiatement qu'on puisse superposer les différents membres de cette famille de courbes par une translation le long de l'axe log σ , ce qui revient à réduire les valeurs de σ par un facteur qui ne dépend que de la masse moléculaire. Afin de déterminer la relation entre ce facteur de translation et M, il est intéressant de rectifier les courbes de la figure 29 de façon à obtenir un faisceau de droites qui devraient être parallèles si le facteur de translation est indépendant de la valeur de η / η_o , c'est-à-dire si les courbes composites ont la même forme.

Parmi les diverses relations théoriques et semi-empiriques proposées, celle rapportée par PORTER et JOHNSON [77b] nous a donné entière satisfaction, tout au moins dans l'intervalle exploré de η / η_o . Ces auteurs représentent les variations non-newtoniennes par l'intégrale de la fonction gaussienne (fonction de GALTON) que l'on peut écrire :

$$\eta / \eta_o = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{Z} \exp.(-\frac{u^2}{2}) du = F(Z) \qquad (80a)$$

où Z est la borne supérieure de l'écart réduit u , défini par

$$u = (1/q) \log (\sigma / \sigma_{1/2}) \qquad (80b)$$

où $\sigma_{1/2}$ et q représentent deux constantes caractéristiques de l'écart non-newtonien : $\sigma_{1/2}$ étant la contrainte pour laquelle $\eta / \eta_o = 0{,}5$ (ce qui caractérise la position des courbes dans

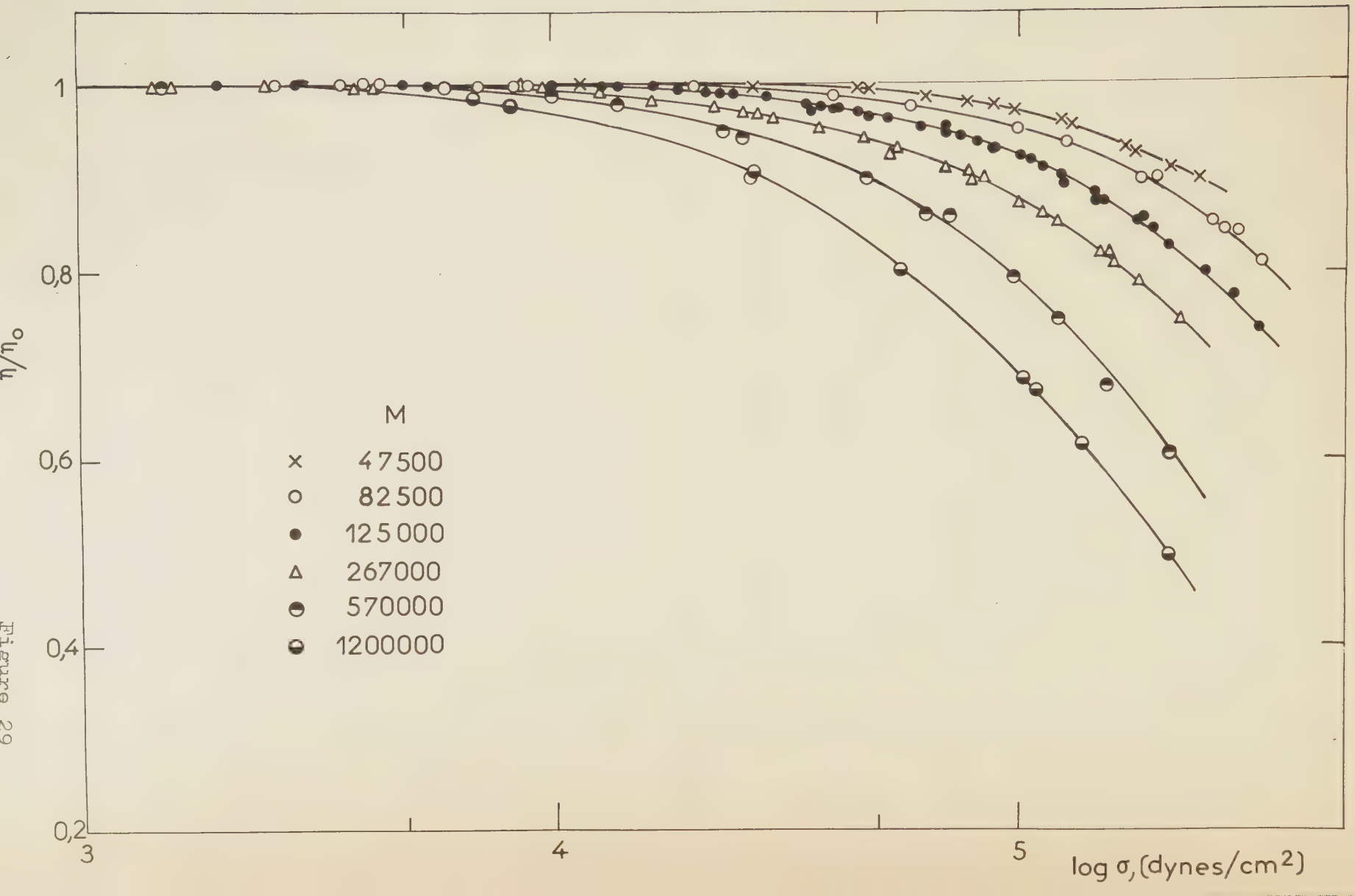

1
0,8
0,6
0,4
0,2
η/η₀
M
× 47500
○ 82500
● 125000
△ 267000
◓ 570000
◒ 1200000
3
4
5
log σ, (dynes/cm²)

figure 29

l'échelle log σ), et $1/q = du/d \log \sigma$ (ce qui caractérise la forme des courbes).

Une telle réprésentation revient à porter les valeurs de η / η_o sur une échelle galtonienne, en fonction de log σ . La figure 30 montre le résultat ainsi obtenu avec les six courbes composites de la figure 29 . On constate effectivement que dans le domaine exploré, la variation de η / η_o suit la relation (80a), 1/q étant sensiblement constant et égal à 4/3, mais $\sigma_{1/2}$ augmente lorsque M diminue. Nous avons représenté sur la figure 31 les variations de log $\sigma_{1/2}$ en fonction de log M, qui montre que l'on peut écrire :

$$\log \sigma_{1/2} = -\mu \log M + \text{cste} \qquad (80c)$$

ou encore, en faisant intervenir la masse critique :

$$\log \sigma_{1/2} = \mu \log M_c/M + 6{,}39 \quad ; \ (\sigma \text{ en dynes.cm}^{-2}) \qquad (80d)$$

étant la valeur de la pente qui est sensiblement égale à -0,70.

Il en résulte qu'en portant η / η_o en coordonnées galtoniennes en fonction de log $\sigma / \sigma_{1/2}$ ou de log ($\sigma M^{0,7}$), les droites de la figure 30 se réduisent à une droite unique de pente 1/q. Il en est de même si l'on porte en abcisse (1/q)log ($\sigma / \sigma_{1/2}$), c'est-à-dire, log $(\sigma / \sigma_{1/2})^{4/3}$; on obtient alors une droite unique dont la pente est égale à l'unité. Quel que soit le mode de représentation, le facteur de réduction de la contrainte varie avec la masse moléculaire comme $M^{-0,70}$.

Or, d'après la théorie de l'élasticité caoutchouteuse, la déformation est proportionnelle à la masse moléculaire, car on a

$$\gamma = \sigma / G = \sigma M/\rho RT \qquad (\text{cf.éq. } 76a)$$

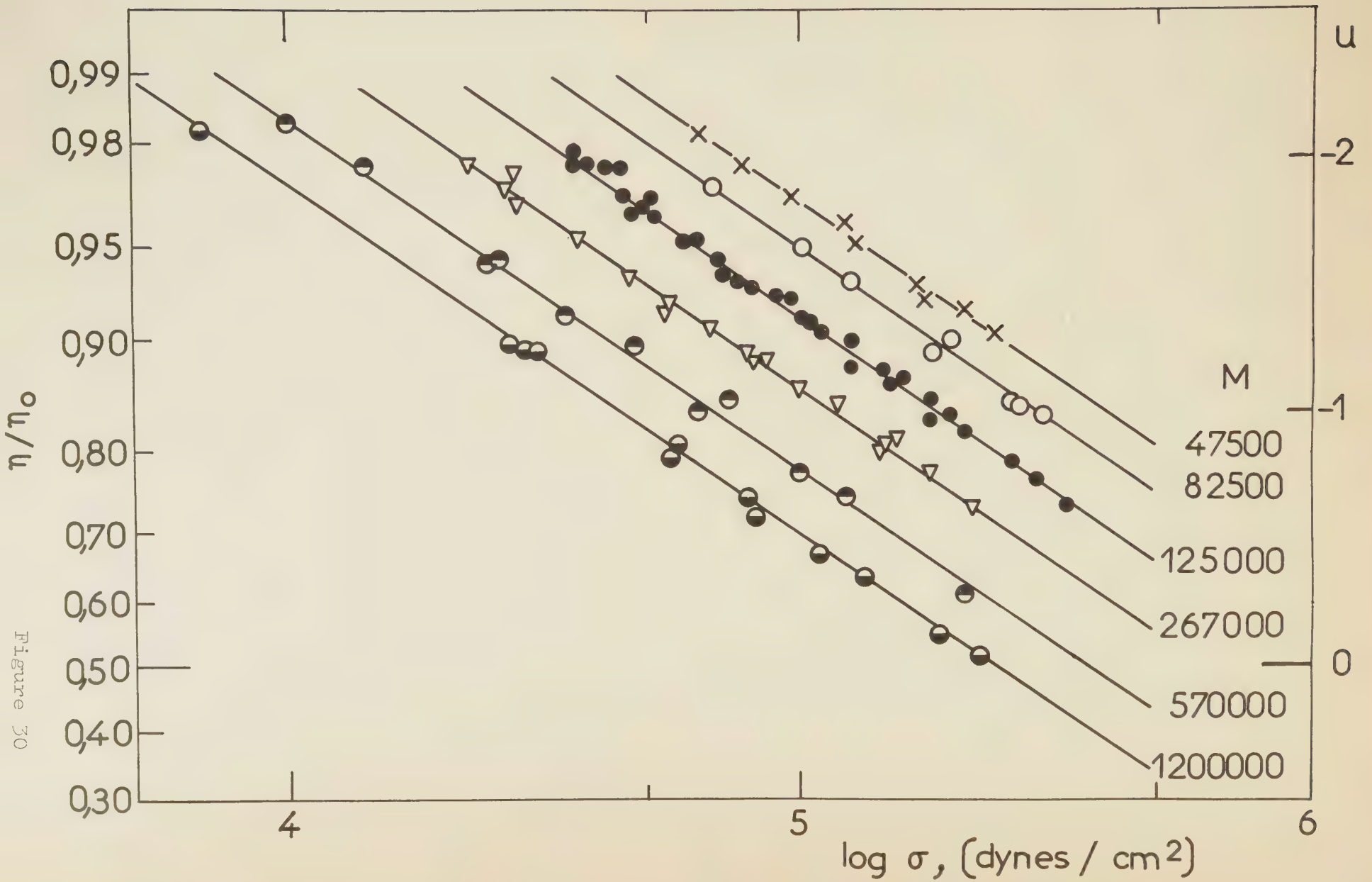

0,99
0,98
0,95
0,90
0,80
0,70
0,60
0,50
0,40
0,30
η/η₀
4
5
6
log σ, (dynes / cm²)
u
-2
-1
0
M
47500
82500
125000
267000
570000
1200000

Figure 30

ce qui impliquerait que le facteur de réduction de σ varie comme 1/M. Tout se passe donc comme si la molécule était plus rigide que ne le prévoit la théorie de l'élasticité caoutchouteuse. On peut interpréter cet écart par la non-linéarité de la déformation de la molécule en fonction de σ , c'est-à-dire par un accroissement de G dans le domaine non-linéaire. Cependant, nous n'avons pas pu préciser cet accroissement sur la base de nos expériences actuelles.

L'égalité des pentes de la figure 30 traduit ainsi une variation similaire de la déformation, c'est-à-dire de G. Toutefois CONTI et GIGLI [81] en étudiant l'écart non-newtonien d'échantillons de polydispersité croissante ont montré - en adoptant la même représentation des résultats - que la pente 1/q diminue lorsque la polydispersité augmente. D'après ce que nous venons de dire, cette diminution de la pente devrait être attribuée à la distribution des valeurs de $\sigma_{1/2}$ liée à celle des masses moléculaires, c'est-à-dire à la distribution des déformations moléculaires à contrainte constante.

Cette analyse particulière des résultats, fondée sur la possibilité de superposition des courbes de la figure 29 par une simple réduction de l'échelle des contraintes n'est cependant pas unique. On peut rectifier en effet des zones plus ou moins étendues de ces courbes en utilisant d'autres fonctions que celle de Galton; par exemple la fonction

$$\eta / \eta_o = \exp.(-\sigma / \sigma_e) \qquad (81a)$$

permet aussi d'obtenir un faisceau de droites (en portant $\log \eta/\eta_a$ en fonction de σ) dont la pente est - 1/2,303 σ_e , σ_e étant la contrainte nécessaire pour réduire la valeur de η_o à η_o/e . Toutefois, cette expression ne coïncide pratiquement avec la fonction galtonienne qu'entre les limites $0,98 > \eta/\eta_o > 0,75$, alors que l'expression (80a) semble représenter fidèlement les variations

de l'écart non-newtonien lorsqu'il est compris entre 0,99 et 0,1 (77b)

Quelle que soit la fonction utilisée, elle doit nécessairement faire intervenir une valeur caractéristique de la contrainte ($\sigma_{1/2}$ ou σ_e), puisque les courbes de la figure 29 se superposent par une simple translation le long de l'axe log σ. D'autre part, la valeur caractéristique de la contrainte dépend de la masse selon la même relation que (80a), seule la valeur de la constante étant différente, l'exposant μ étant encore égal à 0,70.

La figure 31 montre aussi, en fonction de log M, les variations de la contrainte σ_e obtenues à partir de l'application de la relation (81a) aux résultats de la figure 29. On constate effectivement que le rapport $\sigma_e / \sigma_{1/2}$ est sensiblement indépendant de M, d log σ_e / d log M étant encore égal à -0,70. On a ainsi :

$$\log \sigma_e = -0{,}70 \log (M/M_c) + 6{,}52 \qquad (81b)$$

On peut donc conclure avec certitude - tout au moins pour $1 \geqslant \eta / \eta_o \geqslant 0{,}5$ - que l'écart non-newtonien ne dépend que de la valeur réduite de la contrainte, soit $\sigma M^{0,7}$ (ou $\sigma M^{0,7} / \rho T$), le facteur de réduction étant inversement proportionnel à $M^{0,70}$.

On peut se demander quelle masse moyenne intervient dans la déformation de la molécule lorsque l'on a affaire à une série d'échantillons de même polydispersité. Bien que la théorie de l'élasticité (éq. 71) se réfère à la moyenne en nombre, la valeur de l'exposant μ suggère que la déformation de la molécule - comme d'ailleurs le facteur structural de la viscosité (éq. 38a) - fasse intervenir une moyenne en poids, ou même une moyenne d'ordre supérieur (80a).

En réalité, les variations de η / η_o sont beaucoup plus importantes que celles que nous avons pu mettre en évidence ici .

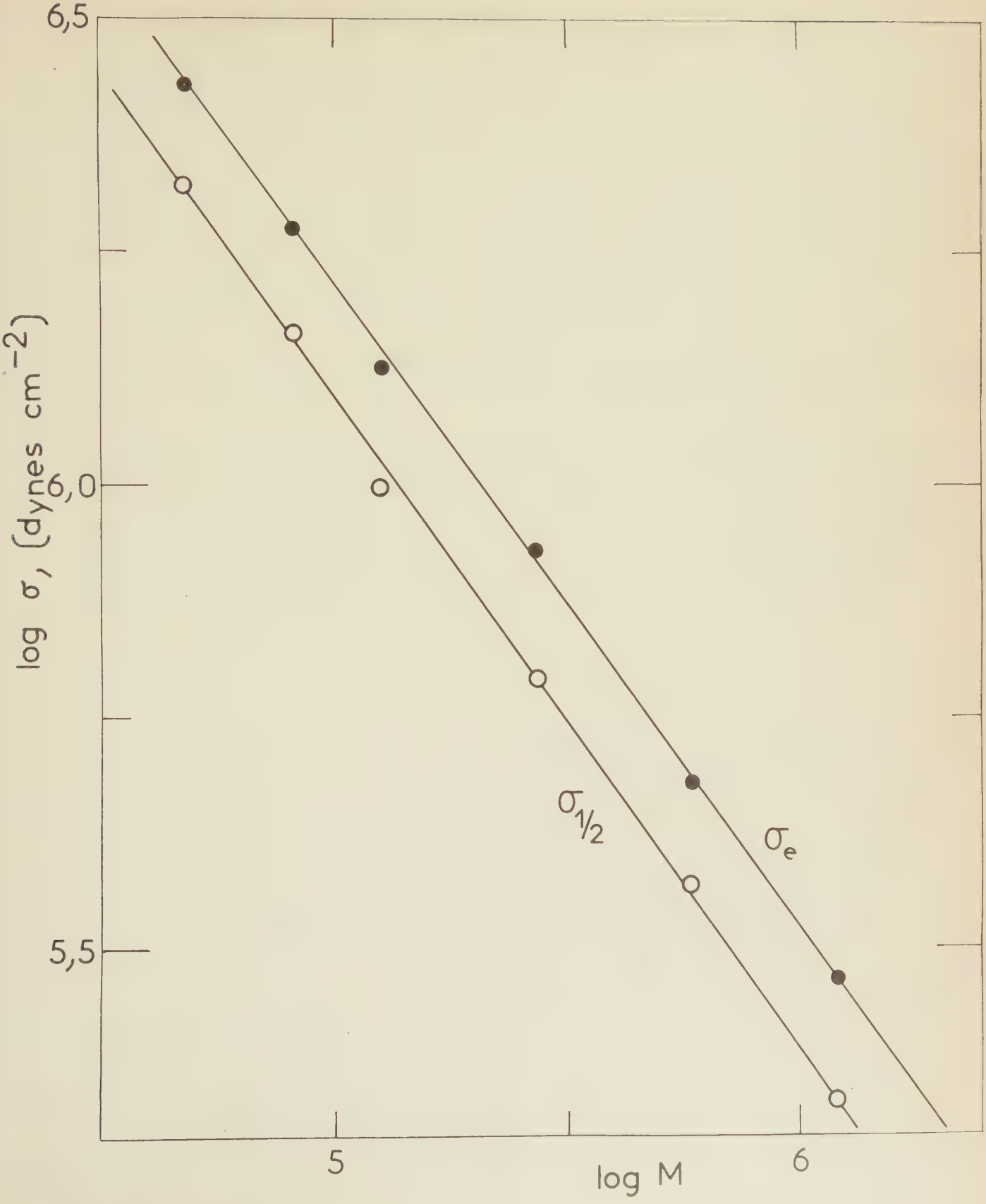


Figure 31

Ainsi, HELLWEGE et SEMJONOV[72] ont pu atteindre récemment, pour une fraction de PS. : M = 267 000, le second palier newtonien correspondant à une viscosité η_{oo} dont la valeur est environ $10^{-4}\ \eta_o$ (*). Il est clair qu'aucune des fonctions (80a) ou (81a) ne peut représenter valablement une telle variation. Toutefois, la variation de η / η_o rapportée par ces auteurs et représentée en fonction de $\dot{\gamma}\eta_o$ (cf.éq.79), peut être décrite en première approximation par une fonction empirique :

$$\log \eta/\eta_o = -\beta \left[\log\left(\frac{\dot{\gamma}\eta_o}{\sigma_i} + 1\right) - \log\left(\frac{\dot{\gamma}\eta_o}{\sigma_m} + 1\right)\right] \qquad (82a)$$

qui fait intervenir deux contraintes caractérisant respectivement l'apparition du régime non-newtonien (σ_i) et le second palier newtonien (σ_m), au-delà de laquelle la viscosité est sensiblement égale à η_{oo}. Le troisième paramètre β n'est pas indépendant des deux précédents, on doit avoir en effet :

$$\eta_{oo} = \eta_o \left(\sigma_i / \sigma_m\right)^{\beta} \qquad (82b)$$

Les résultats rapportés par HELLWEGE et SEMJONOV [72] correspondent sensiblement à : $\sigma_i = 1{,}7\ 10^6$, dynes.cm^{-2}, et $\beta = 0{,}90$. et $\sigma_m = 6.10^{10}$ dynes.cm^{-2}.

Notons enfin qu'une telle variation de η/η_o peut être représentée aussi par des fonctions exponentielles intégrales [41] faisant encore intervenir les mêmes paramètres σ_i et σ_m.

(*) Notons que les valeurs de η/η_o rapportées par ces auteurs, coïncident avec celles que nous avons déterminées à partir d'un échantillon de même masse et de même origine.

Les diverses relations empiriques proposées permettent aussi de déduire les valeurs de η_o dans le cas où le régime newtonien fait intervenir des vitesses de cisaillement trop petites pour être réalisées avec notre appareillage ($\dot{\gamma} < 10^{-4}$ sec^{-1}); c'est le cas notamment de la fraction M = 1,2 10^6 . Pour ce faire, il suffit de déterminer la valeur de $\sigma_{1/2}$ à partir de la relation (80b) , de tracer la droite correspondante sur la figure 30, et d'en déduire les valeurs de η / η_o pour les diverses valeurs de la contrainte effective σ. Comme η / η_o est indépendant de la température, on peut en déduire immédiatement la valeur de η_o correspondant à la température de l'expérience car on a $\eta_{o,T} = \eta_T / (\eta / \eta_o)$. Les valeurs de η_o rapportées dans le chapitre 2 ont été déterminées de cette manière,pour M= 1,2.10^6.

Dès lors, on peut exprimer les variations de la viscosité d'une façon tout à fait générale par la relation

$$\eta / \eta_o = \varphi_3 \left[\sigma . (M/M_c)^{0,7}\right] \quad ; \quad M \geqslant M_c \qquad (83)$$

où le terme φ_3 représente la contribution de la déformation moléculaire à la viscosité, η_o étant par ailleurs décrite par les relations (43,44c). Si on adopte en première approximation la relation (81a) - dont la validité est toutefois limitée pour $\eta / \eta_o > 0,5$, on peut écrire dans ce domaine et pour $M \geqslant M_c$:

$$\ln \eta = a_c + 3,45 \ln (M/M_c) + b/f - \sigma / \sigma_e \qquad (84a)$$

et en tenant compte de l'équation (81 b) :

$$\ln \eta = a_c + 3,45 \ln (M/M_c) + b/f - (\sigma / k)(M/M_c)^{0,7} \qquad (84b)$$

où k = 3,3 10^6 si σ est exprimé en dynes.cm^{-2} (cf.éq. 81b).

Lorsqu'on considère la totalité de l'intervalle des variations de η / η_o, on peut encore utiliser la relation (82a) en y substituant les expressions de σ_i qui doivent être similaires à celles de $\sigma_{1/2}$ ou σ_e. Cependant, on ne peut pas affirmer que le paramètre σ_m varie de la même manière avec M que σ_i ; tout au contraire, comme le second palier newtonien correspond à l'alignement total des chaînes dans la direction de l'écoulement, on peut prévoir qu'une telle orientation nécessite des vitesses de cisaillement ou des contraintes d'autant plus grandes que la chaîne est plus longue, alors que la déformabilité (complaisance) de la chaîne à partir de sa configuration d'équilibre est proportionnelle à $M^{0,7}$. Des expériences dans une large gamme de contraintes sont nécessaires pour préciser ce comportement limite .

4.2. Relaxation

Nous avons analysé les courbes de relaxation après l'écoulement non-newtonien, par la méthode exposée au chapitre 3 (§ 3.1), bien qu'en toute rigueur ce procédé ne soit pas applicable au régime non linéaire, par suite de la variation de η au cours du temps que nous discuterons plus loin. Cependant, comme le domaine des variations de η exploré est relativement petit, la contrainte varie encore sensiblement exponentiellement en fonction du temps car dans la plupart des cas, la seconde moitié de la relaxation fait intervenir des contraintes pour lesquelles le régime d'écoulement est linéaire.

Effectivement, en portant $\log \sigma / \sigma(0)$ en fonction du temps, on constate comme sur la figure 22 que ces courbes tendent vers une droite asymptotique dont la pente caractérise un temps τ analogue à τ_m déterminé en régime linéaire, mais qui est généralement plus grand ($\tau / \tau_m \leqslant 1$).

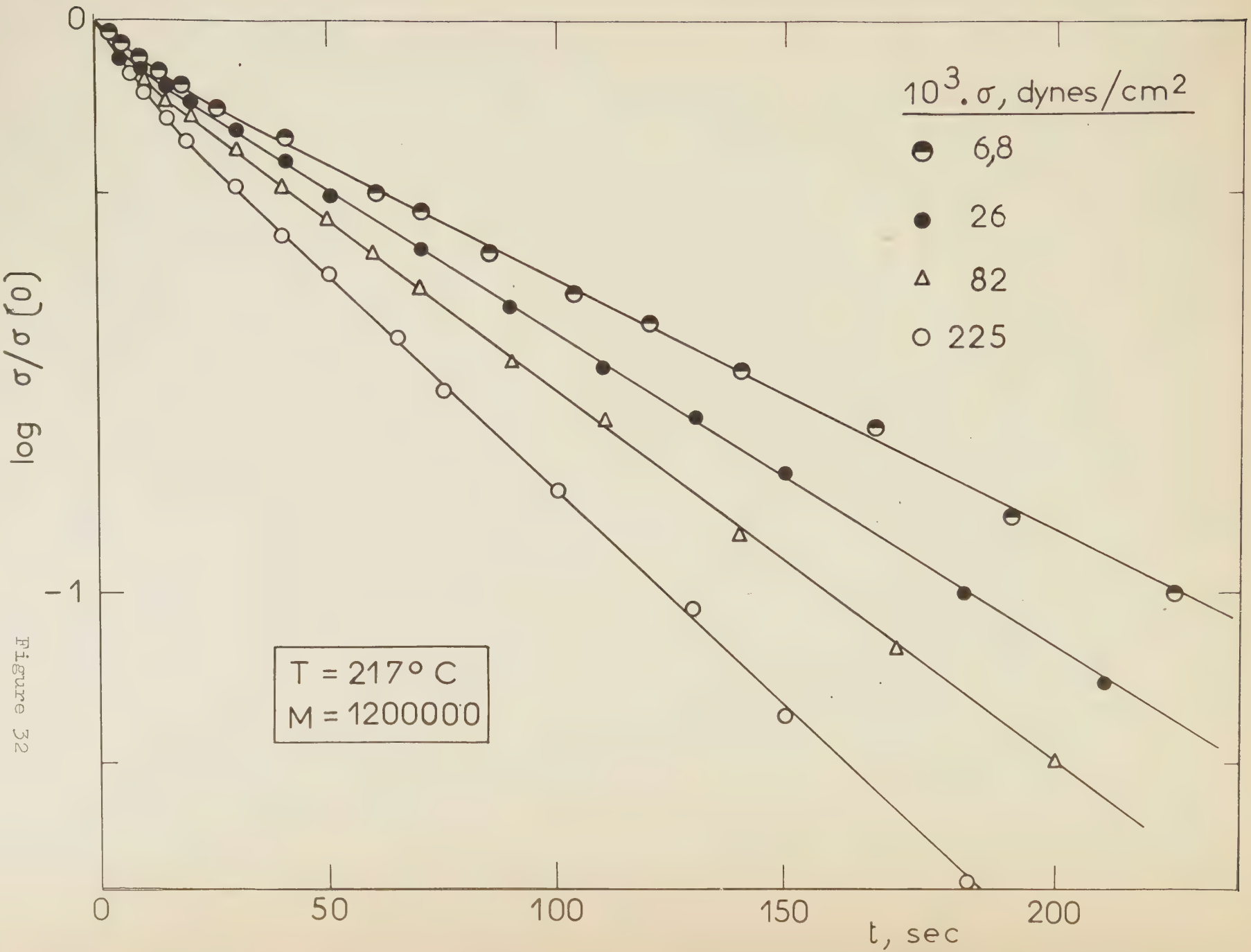

0
-1
log σ/σ(0)
$10^3 . \sigma$, dynes/cm^2
6,8
26
82
225
T = 217° C
M = 1200000
0
50
100
150
200
t, sec

Figure 32

La figure 32 montre un exemple de ce comportement pour l'échantillon $M = 1{,}2.10^6$ pour différentes valeurs de $\sigma(0)$ réalisées à une même température ($T = 217^\circ C$). Nous avons déterminé ainsi toute une série de valeurs de τ correspondant à des contraintes initiales différentes mais suffisamment grandes pour que le régime d'écoulement précédant la relaxation ne soit plus newtonien. Ces expériences ont été effectuées avec les 6 échantillons de masse $M > M_c$, à différentes températures, tout comme nous avons procédé pour déterminer les variations de l'écart non-newtonien η/η_o en fonction de la contrainte σ qui correspond à la contrainte initiale $\sigma(0)$ en régime de relaxation.

Nous avons constaté encore que, pour un même échantillon, les mesures effectuées à différentes températures peuvent être réduites en une courbe unique en portant $\log(\tau/a_{T_s})$ en fonction de $\log \sigma(0)$. Le facteur de réduction $a_{T_s} = \tau_m(T)/\tau_m(T_s)$ a été calculé à partir de la relation (73a). Cela revient en réalité à représenter le rapport: $\tau(T)/\tau_m(T)$ en fonction de $\log \sigma(0)$ quelle que soit la valeur de T. La figure 33 montre un exemple de cette réduction et prouve que le rapport τ/τ_m est indépendant de la température, tout au moins dans la limite de nos erreurs. Autrement dit, la variation de la mobilité affecte de la même manière le régime non-linéaire que le régime linéaire.

D'autre part, le paramètre fondamental qui permet cette réduction est encore une fonction de la contrainte et non pas de $\dot{\gamma}^o$. On doit noter toutefois, qu'ici, la contrainte $\sigma(0)$ est une contrainte fictive - tout au moins par rapport aux temps τ auxquels correspond une contrainte effective $\sigma_{eff.}$ sensiblement égale à $\sigma(0)/e$. On peut donc écrire :

$$\tau/\tau_m = \varphi_3^{\lambda}(\sigma_{eff.}) \leqslant 1 \qquad (85)$$

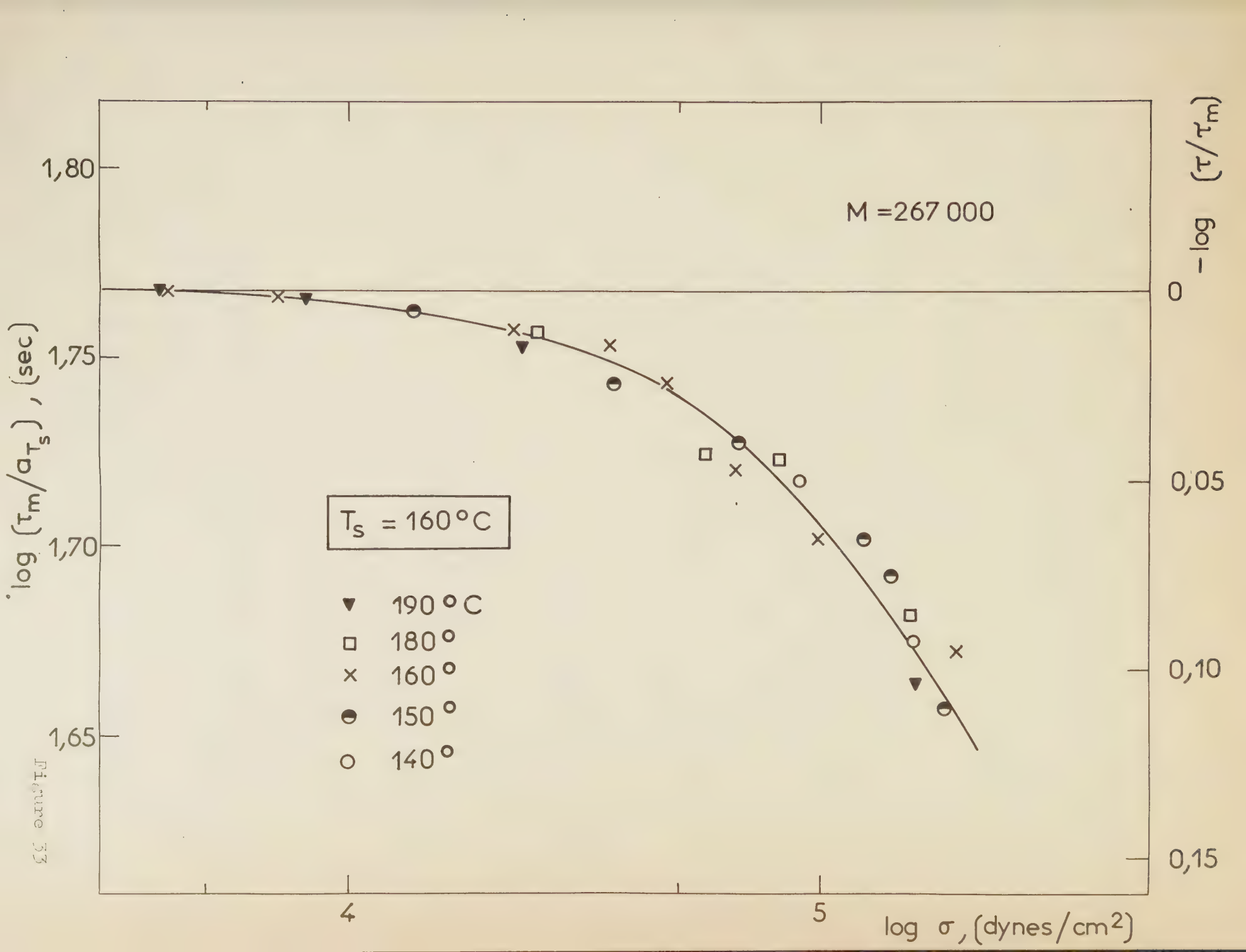

1,80
1,75
1,70
1,65
log (τ_m/a_{T_s}) , (sec)
M =267 000
T_s = 160 °C
190 °C
180 °
160 °
150 °
140 °
0
0,05
0,10
0,15
$-\log (\tau/\tau_m)$
4
5
log σ, (dynes/cm²)

Figure 33

En répétant ce procédé de réduction pour les six fractions de masse $M > M_c$, on obtient encore, comme pour le rapport η/η_o (fig.29 et 30), une famille de courbes composites de même forme mais translatées le long de l'axe log σ , ce qui suggère que le rapport τ/τ_m - c'est-à-dire $\varphi'_3(\sigma_{eff.})$ est encore une fonction de la masse moléculaire.

Au lieu de représenter ces courbes composites (dans une figure analogue à la fig. 29), nous avons porté immédiatement les valeurs de τ/τ_m en coordonnées galtoniennes en fonction de log $\sigma(0)$ comme le montre la figure 34 . On constate comme précédemment qu'on obtient une famille de droites de même pente ($1/q \simeq 4/3$) qui peuvent se superposer par une simple translation le long de l'axe log $\sigma(0)$, en faisant intervenir une contrainte de réduction $\sigma_{1/2}$ qui ne dépend que de la masse moléculaire.

Il est tout à fait remarquable que les valeurs de $\sigma_{1/2}$ obtenues de cette façon soient pratiquement égales à celles déterminées à partir de la variation de η/η_o (éqs. 80c et 80d) des mêmes échantillons. En effet, les droites de la figure 34 se superposent aux erreurs près, à celles de la figure 30 , en faisant coïncider l'axe de σ (fig.30) avec celui de $\sigma(0)$, (fig.34) qui représente la contrainte effective en régime d'écoulement permanent. On a ainsi avec une bonne approximation :

$$\eta/\eta_o = \tau/\tau_m = \varphi_3(\sigma M^{0,7}) \qquad (86)$$

Il en résulte que le procédé particulier adopté pour déterminer le rapport τ/τ_m revient en réalité à mesurer l'écart non-newtonien η/η_o .

On peut se demander ainsi quelle est la signification du temps τ . En effet, nous avons admis (chapitre 3) que τ_m repré-

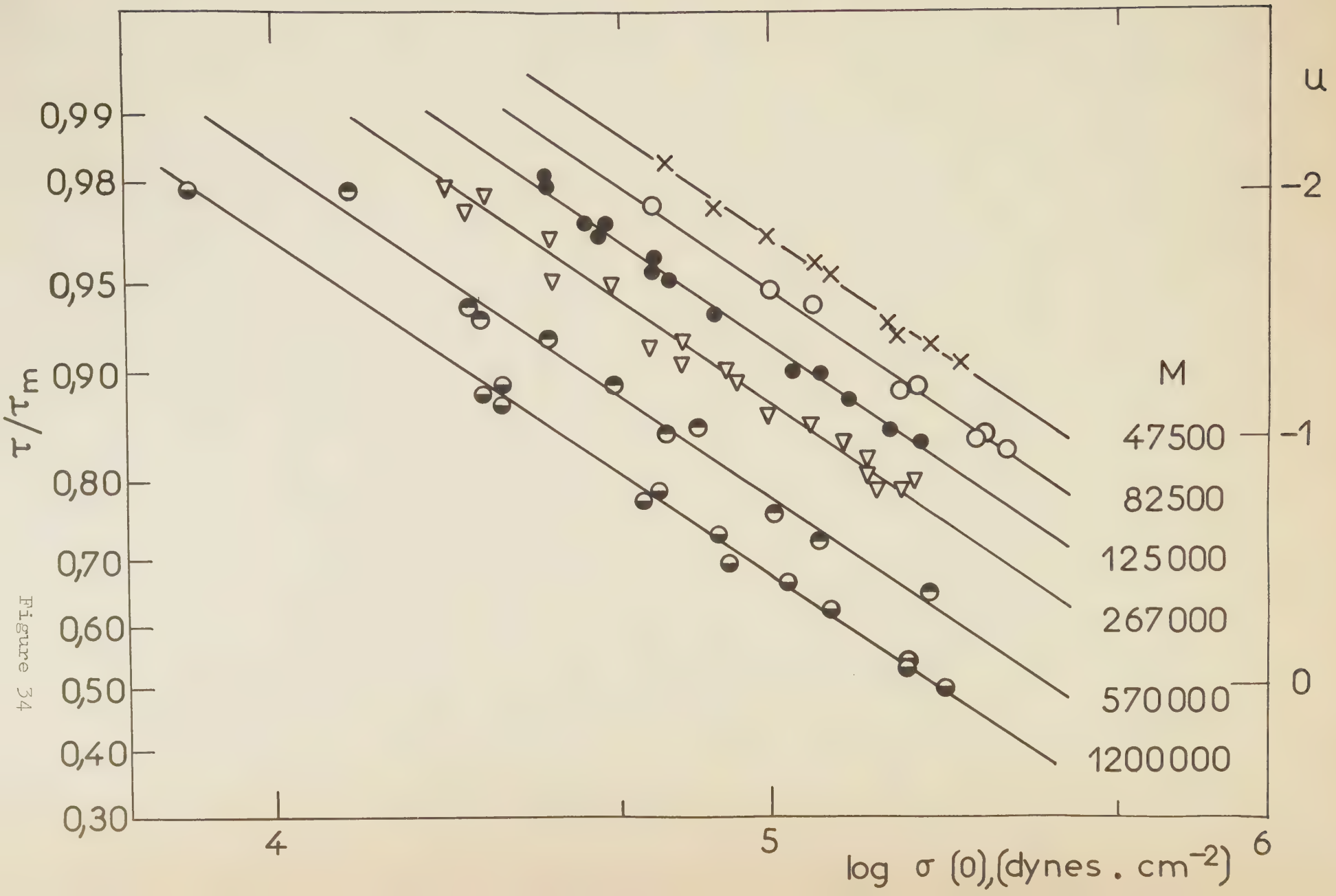

0,99
0,98
0,95
0,90
0,80
0,70
0,60
0,50
0,40
0,30
τ/τm
4
5
6
log σ (0),(dynes . cm⁻²)
u
-2
-1
0
M
47500
82500
125000
267000
570000
1200000

Figure 34

sente la borne supérieure de la distribution des temps de relaxation, de sorte qu'il est surprenant de pouvoir déterminer un temps τ analogue qui soit inférieur à τ_m. Il s'agit donc d'un artéfact expérimental dont l'explication est liée au procédé de détermination de τ.

En effet, l'égalité des rapports η / η_o et τ / τ_m suggère que le module de cisaillement G est indépendant de σ (cf. éqs. 78 et 86) - tout au moins dans le domaine des contraintes explorées ici. Dès lors, on peut écrire en considérant la relaxation d'un élément de MAXWELL unique (cf. éq.3b) dans lequel η est une fonction de σ :

$$\sigma/\eta + (1/G)(d\sigma/dt) = d\gamma/dt = 0 \qquad (87)$$

C'est-à-dire, en multipliant par η_o et en posant $\eta_o/G = \tau_m$

$$\eta_o/\eta = -\tau_m(d\sigma/dt)/\sigma = -\tau_m(d \ln \sigma/dt) \qquad (88)$$

Or, nous avons déterminé les temps τ (caractérisant la relaxation après écoulement non-linéaire) à partir des pentes asymptotiques $d \ln \sigma/dt$, (cf. fig.32), en posant $d \ln \sigma/dt = -1/\tau$, d'où l'on a nécessairement :

$$\eta/\eta_o = \tau/\tau_m \qquad (89)$$

ce qui est conforme à l'expression (86). Autrement dit, le procédé de détermination de τ est une variante de la mesure de η en régime non-linéaire.

On peut d'ailleurs intégrer la relation (88) si l'on adopte, en première approximation, l'expression (81a) pour la variation de η / η_o. On a ainsi :

$$\frac{\exp.(-\sigma/\sigma_e)}{\sigma} \frac{d\sigma}{dt} = -\frac{1}{\tau_m} \qquad (90)$$

que l'on peut écrire, en posant $s = \sigma / \sigma_e > 0$:

$$e^{-s} \cdot ds/s = - dt/ \tau_m \qquad (91)$$

qui s'intègre, entre l'instant $t = o$ et t lorsque s est respectivement égal à $s_\sigma = \sigma(0) / \sigma_e$ et σ / σ_e, de sorte que l'on a [41] :

$$Ei\ (-s_o) - Ei\ (-s) = t/ \tau_m \qquad (92)$$

où Ei est l'exponentielle intégrale :

$$- Ei(-s) = \int_s^\infty \exp\ (-u)\ du/u\ ; \qquad s > 0 \qquad (93)$$

dont on trouve les valeurs dans les tables [87].

La relation (92) montre que la relaxation fait encore intervenir le temps τ_m comme temps caractéristique, mais lorsque $t = \tau_m$, s n'est pas égal à s_o/e comme en régime linéaire, mais prend des valeurs s^* telles que l'on ait :

$$Ei\ (-s^*) = 1 - Ei\ (-s_o) \qquad (94)$$

qui dépend de la contrainte initiale, de sorte que l'on a généralement $s^* < s_o/e$.

Réciproquement, aux contraintes $\sigma(0)/e\ \sigma_e$, correspondent des temps τ tels que l'on a :

$$\tau = \tau_m \quad Ei\ (-s_o) - Ei\ (-s_o/e) \qquad (95)$$

la différence entre crochet étant inférieure à 1 . Nous avons vérifié que la relation (95) décrit effectivement approximativement

les variations de τ en fonction de $\sigma(0)$, (c'est-à-dire de s_o), tout au moins dans un intervalle restreint de σ (ou de s) où la relation (81) constitue une approximation satisfaisante pour exprimer les variations de η / η_o .

Cette discussion montre que le phénomène de la relaxation après écoulement non-linéaire, doit être interprèté avec beaucoup de précautions. Cependant, le procédé préconisé constitue une détermination indépendante de l'écart non-newtonien η / η_o .

CHAPITRE 5

ECOULEMENT DES POLYSTYRENES BRANCHES

Il a été constaté par de nombreux auteurs que la viscosité des polymères fondus est fortement influencée par l'architecture de la chaîne macromoléculaire.

C'est ainsi que la viscosité η_o des polymères branchés est généralement plus faible - à une même température - que celle des fractions linéaires de masse moléculaire en poids identique (48,83-86).

Afin de tester la validité et les limites des conclusions obtenues avec les fractions de PS linéaire, nous avons étudié les variations thermiques de la viscosité de deux types particuliers de chaînes branchées (en "peigne" et en "étoile") dont les caractéristiques moléculaires ont été résumées dans le chapitre 1 (§ 1.3.1.2.).

5.1. Polystyrène en "peigne" ($\overline{M_w} \simeq 2.10^6$)

5.1.1. Viscosité newtonienne

Les variations thermiques de la viscosité newtonienne, (déterminées à 9 températures différentes comprises entre 120 et

200º C) peuvent être décrites d'une manière analogue à celle des chaînes linéaires, par des équations du type VOGEL (éq. 30) et DOOLITTLE (éq. 24). Les paramètres caractéristiques (B et T_∞) obtenus avec la méthode d'itération (§ 2.1.2.) permettent de déduire des paramètres de volume libre qui ont été ramenés à T_g = 100º C et sont résumés dans le tableau (10).

Tableau 10

Polymère	a/2,303	B/2,303 °C	T_∞ °C	$(\alpha_f / b)\,10^4$ deg^{-1}	$(f_g / b)_{T_g = 100°C}$
P S "en peigne" (caractéristiques moléculaires au § 1.3.1.2.)	- 0,50	675	49,0	6,43	0,0305

On constate que les valeurs de ces paramètres - sauf a - sont peu différentes de celles qui correspondent aux fractions linéaires de masse $M \geqslant M_c$, le faible écart pouvant être attribué au fait que cet échantillon, tout en ayant une masse M_w beaucoup plus grande que M_c , possède un grand nombre de bouts de chaîne dû aux nombreux greffons, dont le nombre moyen par molécule est z = 100. Comme la mobilité des segments est déterminée par la concentration des bouts de chaîne , la masse équivalente en nombre de cette molécule est égale à $\overline{M}_{n,éq.} \simeq 2\,M/(z+2) \simeq 40\,000$, ce qui explique les très faibles écarts des paramètres de mobilité par rapport aux molécules linéaires de masse $M > M_c$ (cf. Tableaux 7 et 8).

Par contre,la valeur de a - qui caractérise la contribution structurale à la viscosité et dépend généralement de $\overline{M}_w$ - est très différente (a/2,303 = 4,0 pour $\overline{M_w}$ = 2 000 000). La diminution de la viscosité par rapport à une chaîne linéaire de même $\overline{M_w}$ doit être ainsi attribuée au facteur structural déterminé essentiellement

par le carré moyen du rayon de giration (éqs. 44) qui est effectivement beaucoup plus petit que pour la chaîne linéaire de même masse. Cette différence équivaut, pour des chaînes linéaires (cf. éq. 38a) à une réduction de masse $\nu \Delta \log M = 4,0 - (-0,5)$, c'est-à-dire $\Delta \log M = 1,28$. Ceci traduit le fait que la viscosité de cet échantillon est sensiblement égale à celle d'une masse de 104 000 quelle que soit la température, ce qui semble absurde car seul le squelette de cette molécule est environ deux fois plus long. Pour déterminer la masse linéaire équivalente, il faut tenir compte en réalité de la variation du rapport $\langle s^2 \rangle_o / M$, (cf. éq. 44a) lorsqu'on passe des polymères linéaires aux polymères greffés. Comme on a d'une manière générale, (cf.éqs. 38a,b, 46,47):

$$a = \ln \left(\langle s^2 \rangle_o / M \right)(Z_c / v)(N_A \zeta_o / 6) + \nu \ln(M/M_c) \; ; \qquad (96)$$

si l'on admet que Z_c, v, ζ_o et ν sont des constantes, il en résulte que la différence $a_1 - a_g$, (où les indices 1 et g se réfèrent respectivement à la chaîne linéaire et à la chaîne greffée), s'écrit :

$$(a_1 - a_g)/2,303 = \log \frac{\left(\langle s^2 \rangle_o / M \right)_1}{\left(\langle s^2 \rangle_o / M \right)_g} + \nu \log(M_1/M_g) \; ; \qquad (97)$$

où M_g représente la <u>masse linéaire équivalente</u> du polymère greffé .

En calculant le rapport $\left(\langle s^2 \rangle_o / M \right)_1 / \left(\langle s^2 \rangle_o / M \right)_g = g^{-1}$ à partir d'une expression de BERRY et al. [93] on obtient pour

$g^{-1} = 7,35$; d'où, en tenant compte de la différence $(a_1 - a_g)/2,303 = 4,5$ et de $V = 3,5$, on a (éq. 97) $M_1/M_g \simeq 11$. La masse linéaire équivalente M_g ($\simeq 1,8\ 10^5$) est donc voisine de la masse du squelette, ce qui suggère que la viscosité de ce polymère est comparable à celle qu'aurait son squelette seul.

On peut interpréter ce résultat par le fait que les greffons du squelette ont une masse : $\bar{M}_{w,gr} \simeq M_c/2$ et ne contribuent pas à la viscosité par leur enchevêtrement, tout en augmentant la mobilité des segments. Il serait intéressant d'étudier des molécules de même architecture avec des greffons plus longs que M_c afin de mettre éventuellement en évidence une telle contribution.

Par contre, le squelette de cette molécule ($M_{sq.} = 224\ 000$) est certainement enchevêtré et contribue probablement à la viscosité avec une puissance au moins égale à 3,5. Il serait donc intéressant d'étudier des échantillons de longueur de squelette différente, toute chose étant égale par ailleurs.

Le processus de relaxation de ce polymère est tout à fait analogue à celui des échantillons linéaires; cependant, tout comme pour η_o , il fait intervenir, à une même température, des temps τ_m, plus petits que ceux qui correspondent à un échantillon linéaire de même masse, mais qui sont comparables à ceux du squelette Par suite de la diminution plus grande de η_o que celle de τ_m , le rapport η_o / τ_m correspond (éq. 78) à un module $G \simeq 5,5\ 10^4$ dynes.cm^{-2} , qui est environ 2,5 fois plus faible que pour les échantillons linéaires de masse $M > M_c$ (fig.26).

Par ailleurs, les variations thermiques de τ_m sont sensiblement identiques à celles obtenues avec les échantillons linéaires de masse $M > M_c$ (Tableau 9).

5.1.2. Comportement non-linéaire

Le comportement non-linéaire de cet échantillon présente des effets particuliers que nous n'avons pas pu mettre en évidence avec des échantillons non branchés, par suite de la limitation de l'appareillage pour atteindre des tensions de cisaillement suffisamment grandes.[72] Ainsi, par exemple, à vitesse de cisaillement constante, la contrainte σ passe par un maximum σ_{max} avant d'atteindre un palier correspondant au régime permanent d'écoulement σ_s. Afin d'illustrer ce phénomène, nous avons porté sur la figure 35 les variations de σ en fonction de $\dot{\gamma}\, t$, qui représente la déformation totale γ au temps t. Un tel effet "thixotropique" a déjà été signalé pour les polymères fondus, par de nombreux auteurs[11,72,86] et interprété[86] comme une rupture du réseau enchevêtré des macromolécules, suivi d'une relaxation de la structure vers un état d'équilibre statistique (entre association et dissociation moléculaires) correspondant au régime stationnaire.

Cette hypothèse est compatible avec la nature irréversible de ce régime transitoire. En effet, en interrompant le cisaillement après avoir atteint le régime permanent et en laissant relaxer l'échantillon pendant des temps croissants, on ne peut reproduire le phénomène initial en toute fidélité que lorsque le temps de repos est de 20 à 30 fois plus long que le temps de relaxation τ_m, ce qui suggère que la reconstitution du réseau initial fait intervenir des processus moléculaires beaucoup plus lents que la relaxation elle-même.

Par exemple, lorsqu'on répète l'expérience après avoir laissé relaxer le système à 90 % de la contrainte initiale, le cisaillement consécutif dans des conditions primitives ne fait pratiquement plus apparaître un maximum de contrainte pendant le nouveau régime transitoire. Bien entendu, cette reconstitution du réseau

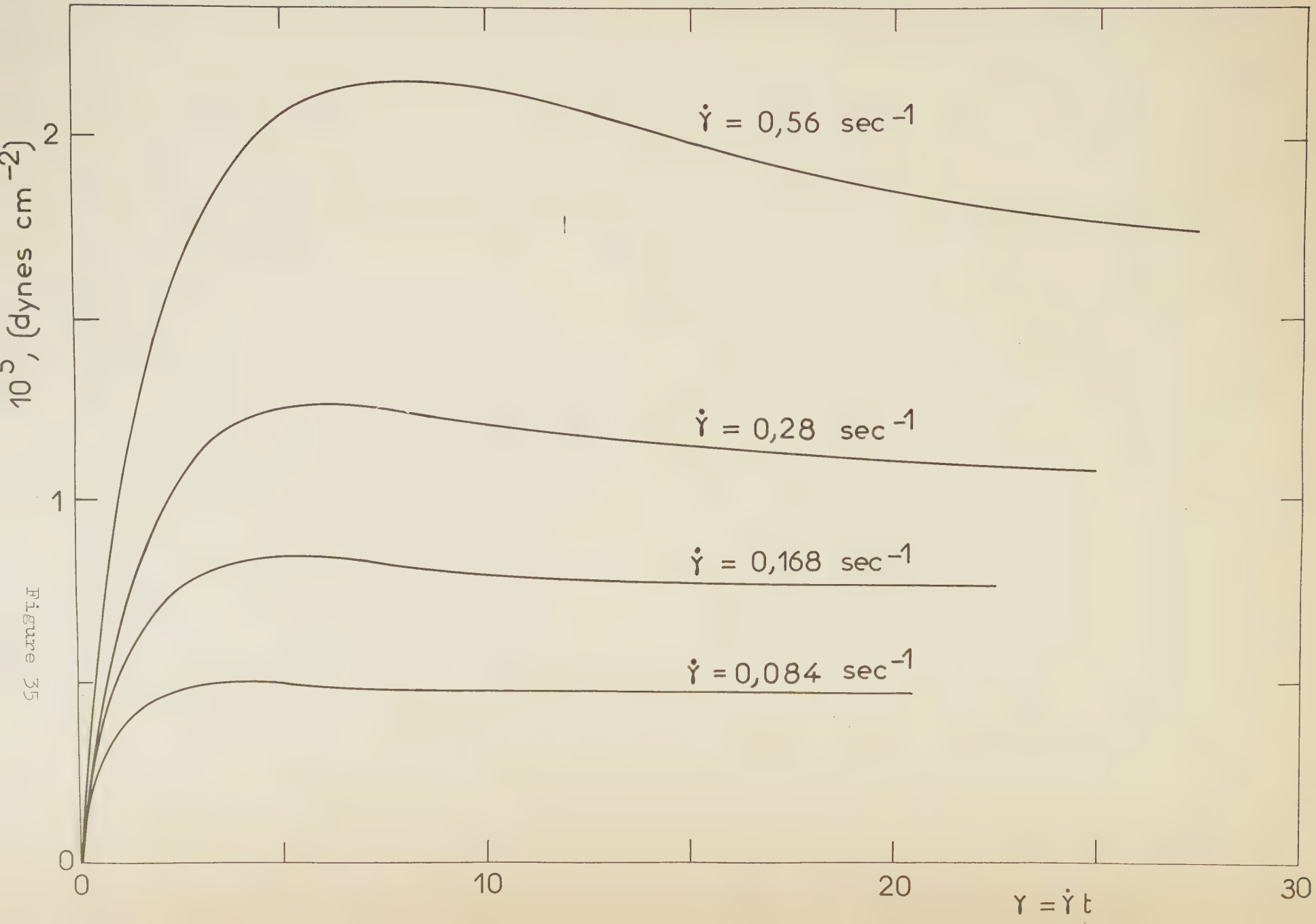

10^5, (dynes cm^{-2})
2
1
0
$\dot{\gamma}$ = 0,56 sec^{-1}
$\dot{\gamma}$ = 0,28 sec^{-1}
$\dot{\gamma}$ = 0,168 sec^{-1}
$\dot{\gamma}$ = 0,084 sec^{-1}
0
10
20
30
$\gamma = \dot{\gamma} t$

Figure 35

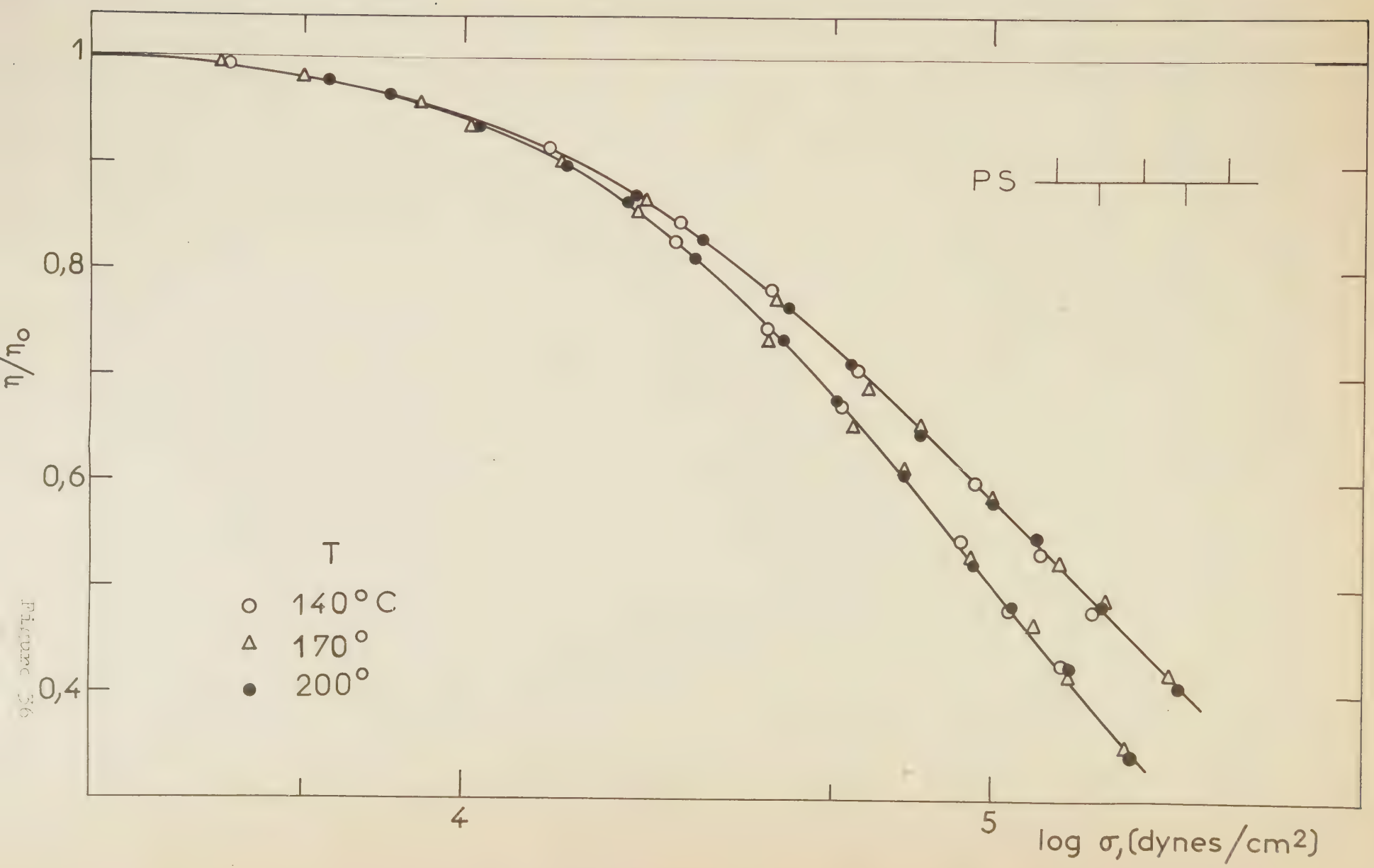


Figure 36

est fortement accélérée lorsque la température augmente de la même manière que le temps de relaxation, de sorte que le rapport du temps de repos nécessaire à la reproductibilité et du temps τ_m est sensiblement indépendant de T .

Notons enfin, que ces phénomènes n'apparaissent que pour des contraintes de cisaillement nettement plus grandes que celles qui correspondent à l'apparition du régime non-newtonien, ce qui implique - assez paradoxalement - que le réseau n'est pas perturbé pendant l'écoulement newtonien, ou qu'il se reconstitue d'une manière permanente.

La figure 36 représente les variations de η_m (égale à $\sigma_m / \dot{\gamma}$) et de η_s (égale à $\sigma_s / \dot{\gamma}$) sous forme réduite (par la viscosité newtonienne η_o) en fonction de log σ . Il s'agit en fait d'expériences effectuées à différentes températures pour lesquelles les variations de η_m et η_s se réduisent chacune à une même courbe composite en fonction de log σ . Ceci montre encore, d'une part, que la variation thermique de la mobilité affecte ces phénomènes non-linéaires de la même manière que l'écoulement linéaire (cf. § 4.1.1.), et d'autre part, que le paramètre fondamental contrôlant ces phénomènes est encore la tension effective de cisaillement (cf. § 4.1.2.).

On peut encore tenter de rectifier ces courbes en représentant les rapports η_m / η_o et η_s / η_o en coordonnées galtoniennes en fonction de log σ comme le montre la figure 37. On constate que η_s suit encore une variation linéaire - dans ce type de représentation - à laquelle correspond (éq. 80c) une valeur $\sigma_{1/2} = 10^5 \text{dynes.cm}^{-2}$, ce qui correspond, d'après la relation (80d) à une masse moléculaire de l'ordre de $2{,}0.10^6$, qui est précisément égale à la masse de cet échantillon. En opposition avec la valeur de la viscosité newtonienne, il semble donc que la déformabilité de cette molécule, qui caractérise l'effet non-newtonien, fasse

intervenir sa masse moléculaire réelle.

Toutefois, on doit noter que la pente de η_s/η_o est légèrement plus grande ($1/q = 1,62$) que celle obtenue avec les chaînes linéaires, ce qui rend la comparaison plus délicate tout en impliquant un accroissement du module G plus important pour un même accroissement de $\sigma / \sigma_{1/2}$.

Par contre, la variation de η_m/η_o n'est pas linéaire et elle s'écarte de η_s/η_o au fur et à mesure que la contrainte augmente. Ce comportement n'est pas étonnant si l'on tient compte que la valeur de η_m correspond à un moment particulier du régime transitoire où la vitesse de déformation élastique du réseau est égale à la vitesse de relaxation.

Nous avons effectué aussi un grand nombre d'expériences de relaxation après écoulement non-linéaire qui, comme nous l'avons dit (§ 4.2.) revient à déterminer la variation de η / η_o en fonction de σ . Toutefois, comme pour cet échantillon la valeur de η elle-même dépend du temps pendant le régime transitoire, il en résulte une variation de τ concomitante.

Notons enfin que l'approche asymptotique du régime transitoire vers le régime permanent, après le maximum (fig.35) fait intervenir un temps de relaxation sensiblement égal à τ_m . Il semble donc que le phénomène transitoire se décompose d'une part, en une déformation quasi-élastique du réseau allant jusqu'à la rupture qui est alors suivie d'une relaxation similaire à celle qu'on observe après le régime permanent.

5.2. Ecoulement du Polystyrène en "étoile"

Cet échantillon, constitué en moyenne par 14,2 chaînons de masse 38 000 émanant d'un noyau central réticulé, se comporte de façon très fortement non-linéaire dans toute la gamme des gradients

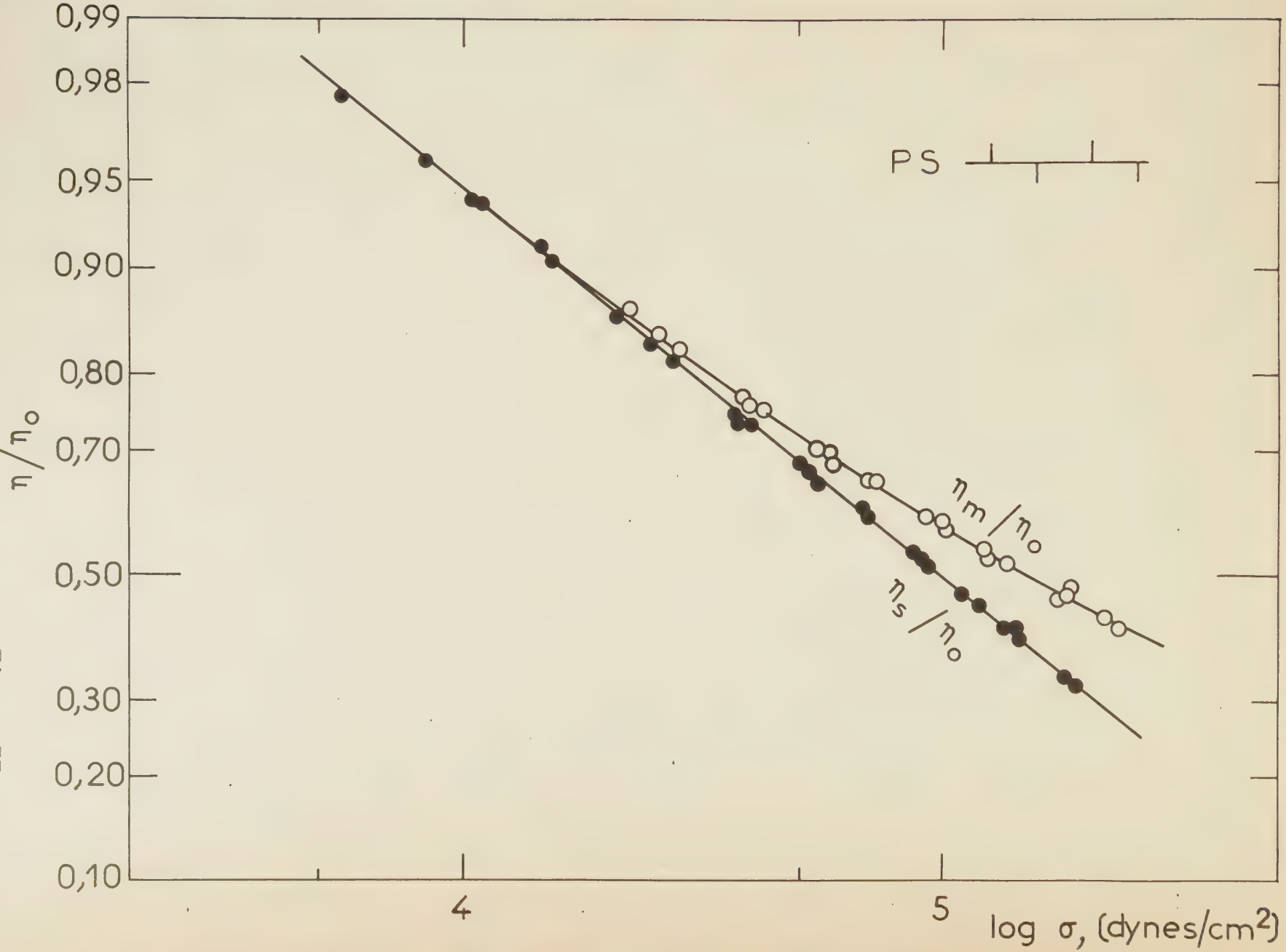

0,99
0,98
0,95
0,90
0,80
0,70
0,50
0,30
0,20
0,10
η/η₀
PS
ηm/η₀
ηs/η₀
4
5
log σ, (dynes/cm²)

Figure 37

de vitesse réalisables dans le microconsistomètre. On voit en effet sur la figure 38 que η diminue rapidement lorsque σ augmente, et l'on ne peut mettre en évidence aucune tendance vers un écoulement newtonien lorsque σ diminue. Aussi, le procédé d'extrapolation à l'aide de l'expression (80a) est-il impraticable . Dans la majeure partie du domaine des viscosités explorées, la pente $\left(\partial \log \eta / \partial \log \sigma \right)_T$ est de - 1,46 (pour $\sigma < 8.10^4$ dynes. cm^{-2}); toutefois, pour des contraintes plus élevées, cette pente décroît en laissant entrevoir un second palier newtonien ($\eta_{oo} \simeq 10^4$ poises à 200º C) que nous n'avons pas pu mettre en évidence avec aucun des échantillons précédents. Ce second palier correspond environ à la viscosité d'une chaîne linéaire : $M \simeq 80000$, c'est-à-dire à la longueur de 2 chaînons.

La figure 38, où nous avons représenté les variations de à cinq températures comprises entre 140 et 200º C, suggère la possibilité de superposition en réduisant l'échelle des ordonnées par un facteur r_s caractérisant la variation thermique de la mobilité.

Nous avons montré en effet précédemment que cette réduction est possible même en régime non-linéaire lorsqu'on représente les variations de η en fonction de la contrainte.

La figure 39 montre la courbe composite ainsi obtenue à la température de référence T_s de 200º C . Les valeurs de r_s ont été déterminées ici en mesurant la réduction de l'échelle de η nécessaire pour obtenir la courbe composite. En analysant les valeurs de $r_s = \left(\eta_T / \eta_{T_s} \right)$ - cf. éq.(31a) - d'après la méthode d'itération précédemment décrite, on obtient pour les paramètres contrôlant la mobilité, les valeurs indiquées dans le tableau ci-après, où l'on a admis que T_g = 100º C .

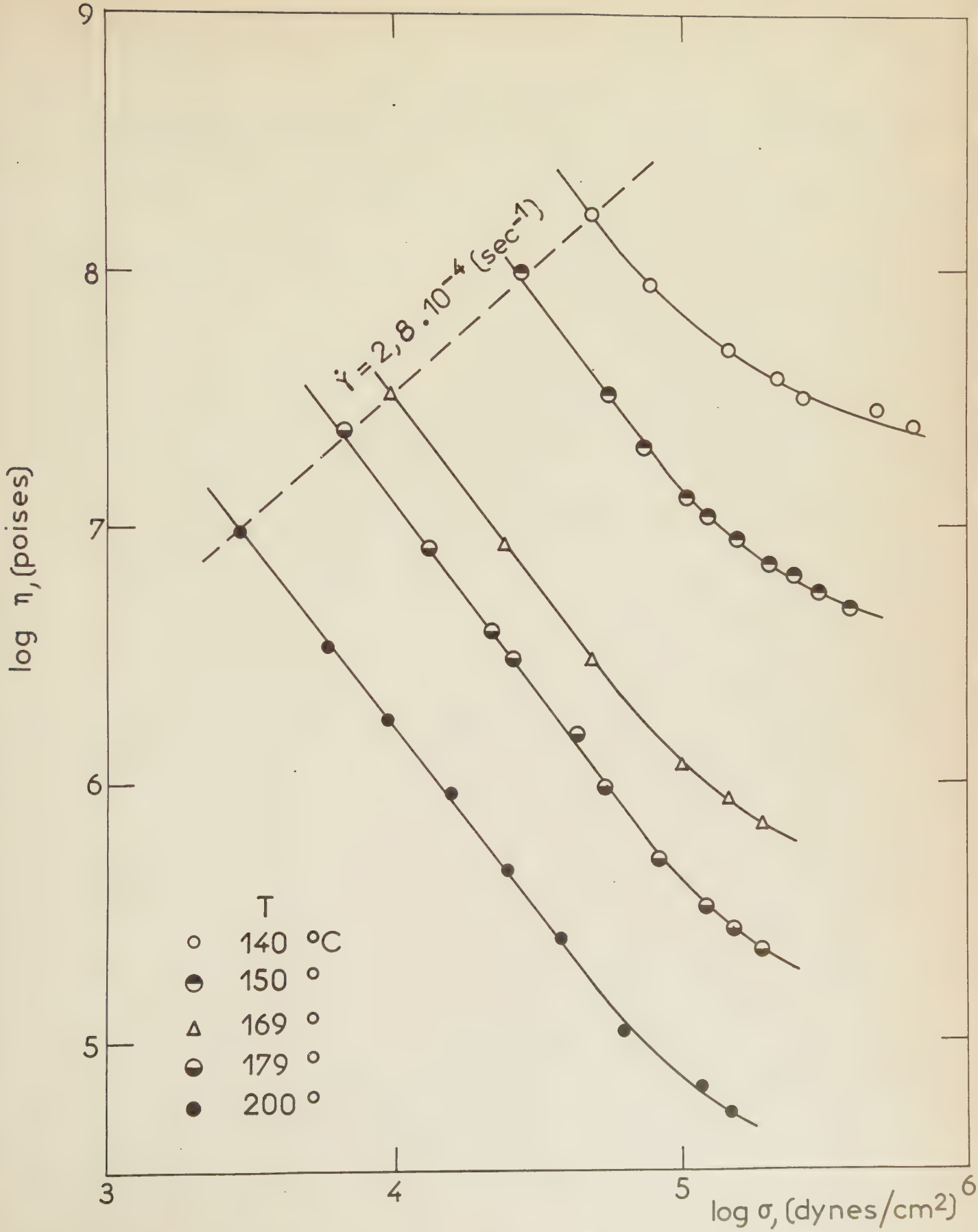

9
8
7
6
5
3
4
5
6
log η, (poises)
log σ, (dynes/cm²)
γ̇ = 2,8 . 10⁻⁴ (sec⁻¹)
T
140 °C
150 °
169 °
179 °
200 °

Figure 38

Tableau 11

Echantillon	T_∞ °C	B/2,303 deg.	$10^4\ \alpha_f/b$ deg^{-1}	f_g/b
P.S. en "étoile"	52 ± 1°	690	6,30	0,030

On constate encore que ces valeurs sont sensiblement égales à celles qui correspondent au polymère linéaire de masse $M > M_c$. Notons que pour ce corps, la masse équivalente en nombre ($M_{n,éq.}$ = 2 M/ nombre de branches) est de 76 000, ce qui est supérieur à M_c . Les faibles écarts des paramètres du Tableau 11 et des Tableaux 7 et 8, doivent être attribués ici à l'imprécision qu'implique le procédé de superposition des courbes de la figure 38.

N'ayant pas pu mesurer la viscosité newtonienne η_o on ne peut pas déterminer la valeur de a (éqs.29 et 39). On constate cependant que le PS. linéaire de même masse a, - à toute température - une viscosité η_o inférieure à celle que cet échantillon atteint pour des vitesses de cisaillement inférieures à $8.10^{-4} sec^{-1}$ Afin de comparer le comportement de cet échantillon avec une masse linéaire de 540 000, nous avons porté en pointillés sur la figure 39, la variation de η d'un tel échantillon à 200° C .

Il en résulte que le palier newtonien de cet échantillon en "étoile" doit correspondre - à toute température - à des viscosités beaucoup plus grandes que l'échantillon linéaire de même masse, bien que son rayon de giration soit environ 5 fois inférieur à celui de la chaîne linéaire [94]. On peut interpréter ce désaccord par l'absence totale de régime linéaire lorsque $\dot{\gamma}$ tend vers zéro.

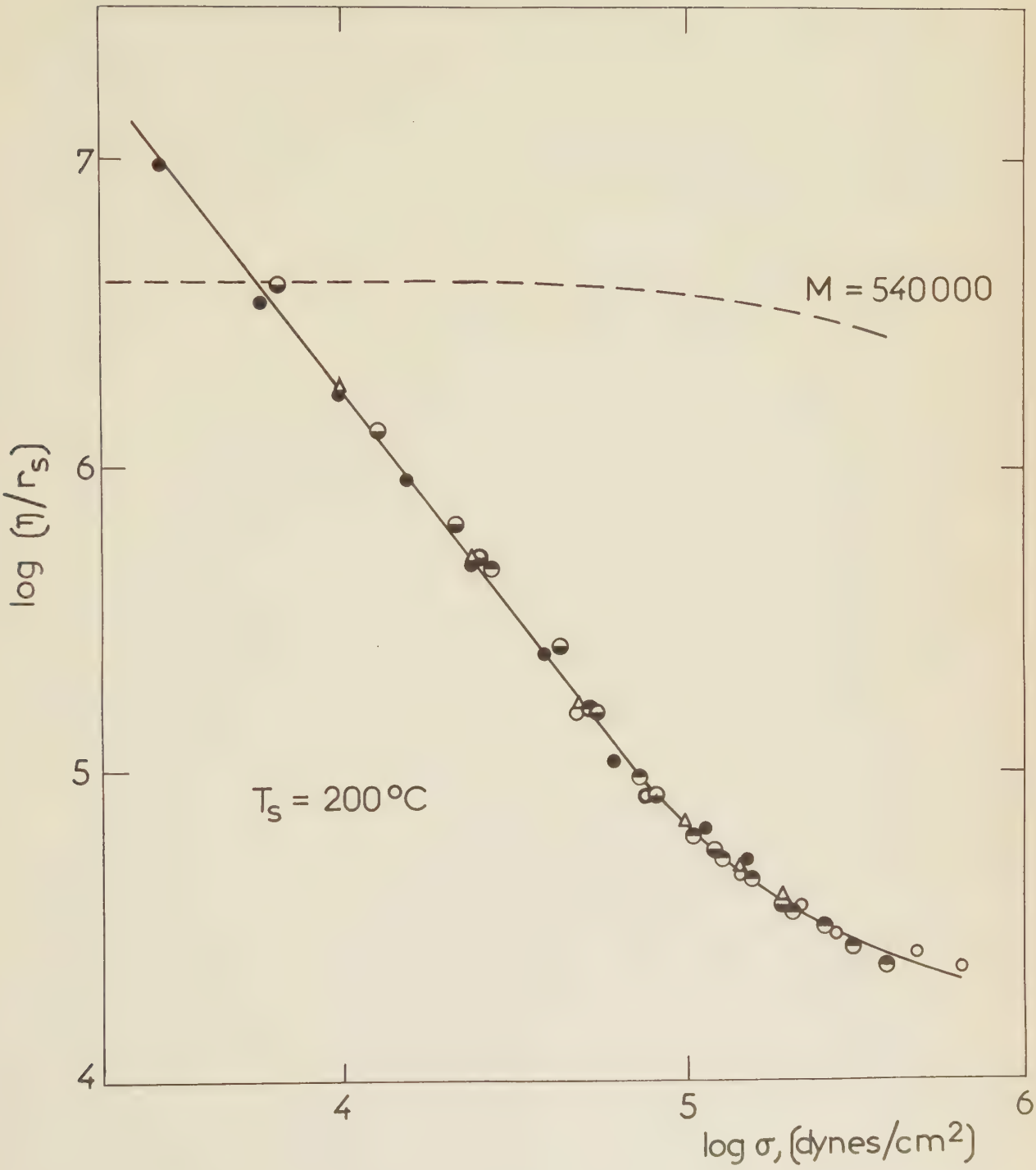


Figure 39

Signalons enfin que le régime transitoire particulier que nous avons mis en évidence avec le PS en "peigne" (cf. fig.35) n'a pas pu être observé avec l'échantillon en "étoile", bien que son écoulement soit toujours fortement non-linéaire. Il semble donc que le régime transitoire attribué à la rupture du réseau enchevêtré n'est pas lié d'une manière directe à l'écoulement non-linéaire, comme cela a été suggéré par différents auteurs[86].

DEUXIEME PARTIE

COMPORTEMENT VISCOELASTIQUE DU POLYOXYETHYLENE FONDU

Nous avons tenté de déterminer les caractéristiques de l'écoulement visqueux des fractions de Polyoxyéthylène (POE) dont la masse moléculaire est comprise entre 200 et $1,2\ 10^6$. La préparation de ces échantillons et leurs caractéristiques ont été indiquées dans le chapitre 1 et sont résumées dans les Tableaux 5a et 5b.

Toutefois, nous n'avons pas pu effectuer des investigations aussi complètes qu'avec les fractions de PS., étant limités d'une part, au-dessous de 60ºC environ, par la cristallisation des échantillons (qui de plus est facilitée par le cisaillement), d'autre part par l'instabilité thermique de ce polymère dont l'effet est déjà sensible vers 100ºC. Cette dégradation thermique, particulièrement sensible pour des masses moléculaires supérieures à $5\ 10^4$, est par ailleurs accélérée par la rupture des chaînes provoquée par le cisaillement dont l'effet est d'autant plus important que la masse moléculaire est plus élevée.

Notons par ailleurs que la température de fusion T_f de l'échantillon $M = 200$ est de l'ordre de 20ºC, mais elle croît rapidement avec $1/M$ et atteint une valeur limite voisine de 68ºC pour $M \geqslant 50\ 000$ (97). Cette variation de la température de fusion est en fait analogue à celle de la transition vitreuse car elle est sensiblement proportionnelle à $1/\overline{M_n}$ (cf. éq.37).

Notons encore que pour des masses supérieures à $5\ 10^4$, la polydispersité Q est nettement plus grande ($Q \simeq 1,5$ à 2) que pour des fractions de POE de bas poids moléculaires ($Q \simeq 1,1$ à 1,2) ou pour des échantillons linéaires de PS. Toutefois, cette polydis-

persité accrue pour des masses élevées ne joue pas un rôle important - à condition de se référer à M_w - car, ainsi que nous le verrons, ces échantillons correspondent à un domaine de masses moléculaires nettement supérieures à la masse critique M_c . On doit cependant être attentifs au fait que la dégradation thermique ou celle due au cisaillement abaisse non seulement la masse moléculaire $\overline{M}_w$, mais augmente la polydispersité de façon importante.

La dégradation de ces échantillons, nous a ainsi empêchés d'étendre nos investigations d'une manière valable à des contraintes de cisaillement suffisamment grandes pour mettre en évidence l'écoulement non-newtonien. En effet, les expériences dans ce domaine de contraintes sont difficilement reproductibles avec le même échantillon, car l'écart non-newtonien observé peut résulter non seulement de la déformation des chaînes, mais aussi de la diminution éventuelle de la masse moléculaire. Aussi, dans ce qui suit, nous nous limiterons aux mesures effectuées sous des contraintes de cisaillement faibles où le régime d'écoulement est linéaire.

CHAPITRE 6

VISCOSITE NEWTONIENNE DES FRACTIONS DE POLYOXYETHYLENE

La figure 40 représente l'ensemble des résultats concernant les variations thermiques de la viscosité η_o pour les 16 fractions de POE étudiées entre 60 et 135ºC. Comme dans le cas de la figure 7 nous avons porté ici log η_o en fonction de 1/T . On constate d'abord que les variations thermiques de η_o sont beaucoup plus faibles que celles des fractions de PS. considérées dans un intervalle de température comparable. Par ailleurs, la pente $d \log \eta_o / d(1/T)$ ne dépend que peu de la température et de la masse moléculaire . Cependant une inspection plus attentive montre encore une légère courbure, de sorte que l'énergie d'activation apparente (éqs.22,23) varie de 6,3 à 7,2 Kcal/mole lorsque la température diminue de 130 à 60ºC.

D'autre part, la figure 41 montre que la variation thermique de la viscosité est sensiblement indépendante de la masse moléculaire car toutes les courbes se superposent, aux erreurs près, par une translation le long de l'axe des ordonnées. Cette observation est conforme à celle de TERAMOTO et FUJITA [96] qui ont étudié une série de fractions de POE de masses $M \leqslant 10^5$, en y incorporant les monomère, dimère, trimère et tétramère ; ces auteurs ont montré aussi que sauf pour ces quatre premiers corps, la variation thermique de η_o est sensiblement indépendante de M .

6.1. Variations thermiques de la viscosité.

Bien que la légère courbure des variations de η_o montre que la relation d'EYRING (éq. 22) ne s'applique qu'en première

Tableau 12 : Paramètres de volume libre POE .

T (°C)	f/b	$v = v_c/v_c$	b(f)	b (α)	b ($\Delta\alpha$)
130	0,24	0,161	0,67		
60	0,17	0,116	0,68		
-65 ($=T_g$)	0,046	0,0325	0,70	0,74	0,59
-81 ($=T_g^*$)	0,030	0,0216	0,72		

T_∞ = -111°C

$10^4\ \alpha_f/b$ = 9,95 deg^{-1}

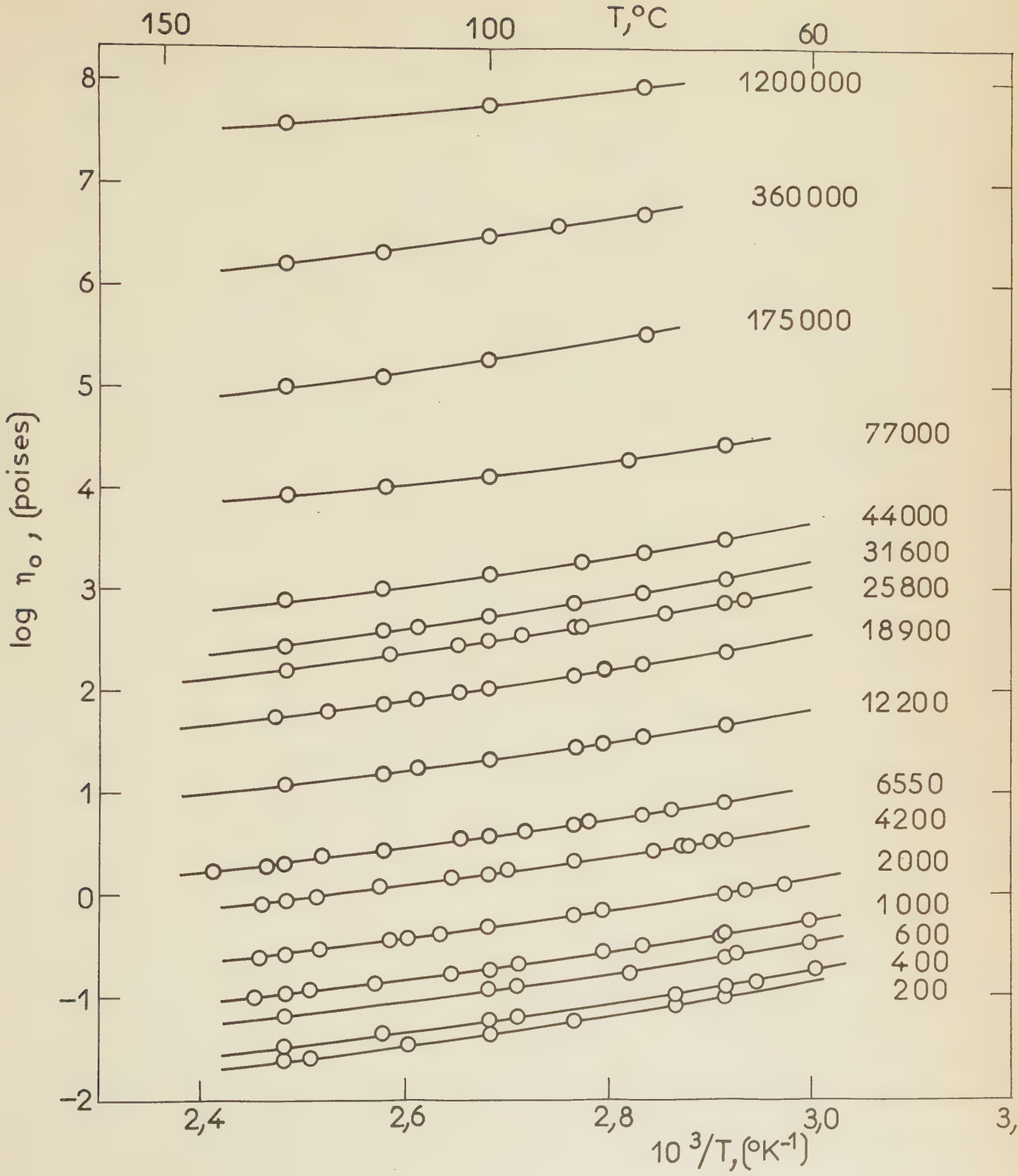

150
100
T,°C
60
8
7
6
5
4
3
2
1
0
−1
−2
log η₀ , (poises)
1200000
360000
175000
77000
44000
31600
25800
18900
12200
6550
4200
2000
1000
600
400
200
2,4
2,6
2,8
3,0
3,5
10 ³/T,(°K⁻¹)

Figure 40

approximation, l'analyse de ces courbes par la méthode préconisée dans le chapitre 2 est assez délicate car on se trouve dans un domaine de température supérieur à T_f, et la température de transition vitreuse de ce corps - tout au moins pour M > 50 000 - est de l'ordre de - 65ºC [98]. Toutefois, TERAMOTO et FUJITA ont pu appliquer la méthode d'analyse W.L.F. et ont montré que $f(60)/b = 0,17$ et $\alpha_f / b = 9,9\ 10^{-4}\ deg^{-1}$, si l'on exclu les 4 premiers oligomères de la série.

Nos résultats sont conformes avec ces valeurs mais par suite de l'intervalle étendu de l'extrapolation ($\simeq$ 200ºC), il nous a été impossible d'appliquer la méthode d'itération (cf. chapitre 2) pour préciser la température T_∞ qui se situe aux environs de -110ºC.

Aussi adopterons-nous, pour caractériser les variations thermiques de la mobilité des segments de nos fractions de POE, les paramètres donnés dans le tableau (12) où la valeur de T_∞ a été déduite du rapport $(f/\alpha_f)_{60} = 0,17/\ 0,995\ 10^{-4} = 171$ deg.

Ce tableau indique aussi la valeur de f/b à 65ºC qui correspond à la température T_g rapportée par READ [98]. Cependant, en se référant à la relation de DOOLITTLE (éq. 24)

$$\ln \left[\eta_g / \eta\,(60)\right] = b/f_g - b/f_{60} \qquad (98)$$

et en admettant que pour les fractions de bas poids moléculaire on a encore à T_g^*, $\log \eta_g = 12$ (cf. § 2.1.4.), on obtient $f_g^*/b = 0,03$ qui correspond à une température T_g^* de -81ºC. Cette différence des températures de transition vitreuse peut être attribuée au fait que READ a déterminé T_g à partir de mesures dynamiques qui font intervenir une échelle de temps beaucoup plus petite que celle des mesures dilatométriques pour lesquelles $T_g \simeq T_g^*$ (cf. Tableaux 7 et 8).

Il est intéressant de constater que la valeur de f_g^*/b est encore sensiblement égale à celles que nous avons déterminées pour le PS. (Tableaux 8 et 9). Cette coïncidence peut être cependant fortuite par suite des diverses approximations qu'impliquent les calculs. On notera d'autre part que la valeur de f/b dans le domaine de nos investigations est nettement supérieure à la valeur critique (f/b = 0,11 ; cf. remarque (**) page 47) au-delà de laquelle la relation de DOOLITTLE ne s'applique plus, tout au moins dans le cas du PS . Cependant, les valeurs de f/b ainsi obtenues sont d'un ordre de grandeur raisonnable qui se compare aisément à la différence relative $(v - v_c)/v_c$ du volume liquide v et du volume cristallin v_c .

Nous avons adopté pour le calcul des volumes v et v_c les relations suivantes données par LOTZ (99) :

$$v = 0,9217 + 6,9\ (T - 70)\ 10^{-4} \qquad (99a)$$

$$v_c = 0,815 + 1,4\ (T - 25)\ 10^{-4} \qquad (99b)$$

où les températures T sont exprimées en ºC .

Le Tableau 12 indique aussi les valeurs de $v - v_c/v_c$ ainsi calculées qui permettent d'estimer l'ordre de grandeur du facteur de réduction b du volume libre si l'on admet $f = (v-v_c)/v_c$ on a dans ce cas $b(f) = (v-v_c)/v_c.(f/b)$ et les valeurs obtenues dans un large intervalle de température (-81 à 130ºC) montrent que ce rapport ne varie que peu avec T et se trouve être d'un ordre de grandeur raisonnable (cf.éqs. 58 et 61 pour le PS.)

En admettant d'autre part que $\alpha_f \simeq \bar{\alpha}/v$, on obtient pour le rapport $(\bar{\alpha}/v)/(\alpha_f/b)$ à 90ºC (température moyenne de nos investigations) une valeur $b(\alpha) = 0,74$, ou encore, en sup-

posant que $\alpha_f = (\overline{\alpha} - \overline{\alpha}_c)/v$, on obtient $b\,(\Delta\alpha) = 0,59$ (cf. Tableau 12)

Ainsi, malgré les réserves qu'on peut émettre à propos de ces estimations, on peut adopter d'un point de vue pratique et aux erreurs d'expériences près, dans l'intervalle des températures accessibles où η_o est mesurable :

$$f = (v - v_c)/v_c$$

$$\alpha_f = \overline{\alpha} / \langle v \rangle \qquad (100)$$

$$b = 0,70 \pm 0,02$$

Ces relations permettent donc de calculer par la relation de DOOLITTLE la variation thermique de la viscosité à un facteur près, à partir des volumes réels du liquide et du cristal, en admettant la valeur moyenne de b (relat.100).

6.2. Variations de η_o avec la longueur des chaînes

L'incertitude des extrapolations de la relation de VOGEL (éq. 30) ne permet pas de déterminer avec précision les valeurs du facteur de structure a qui intervient dans la relation de DOOLITTLE.

Toutefois, comme les courbes de la figure 40 sont superposables par une translation verticale et correspondent - d'après l'analyse précédente - à des valeurs de f/b et α_f/b indépendantes de M, on peut se contenter, pour déterminer la variation du facteur de structure, de porter les variations isothermes de η_o en fonction de M à une température de référence quelconque dans l'intervalle des températures exploré.

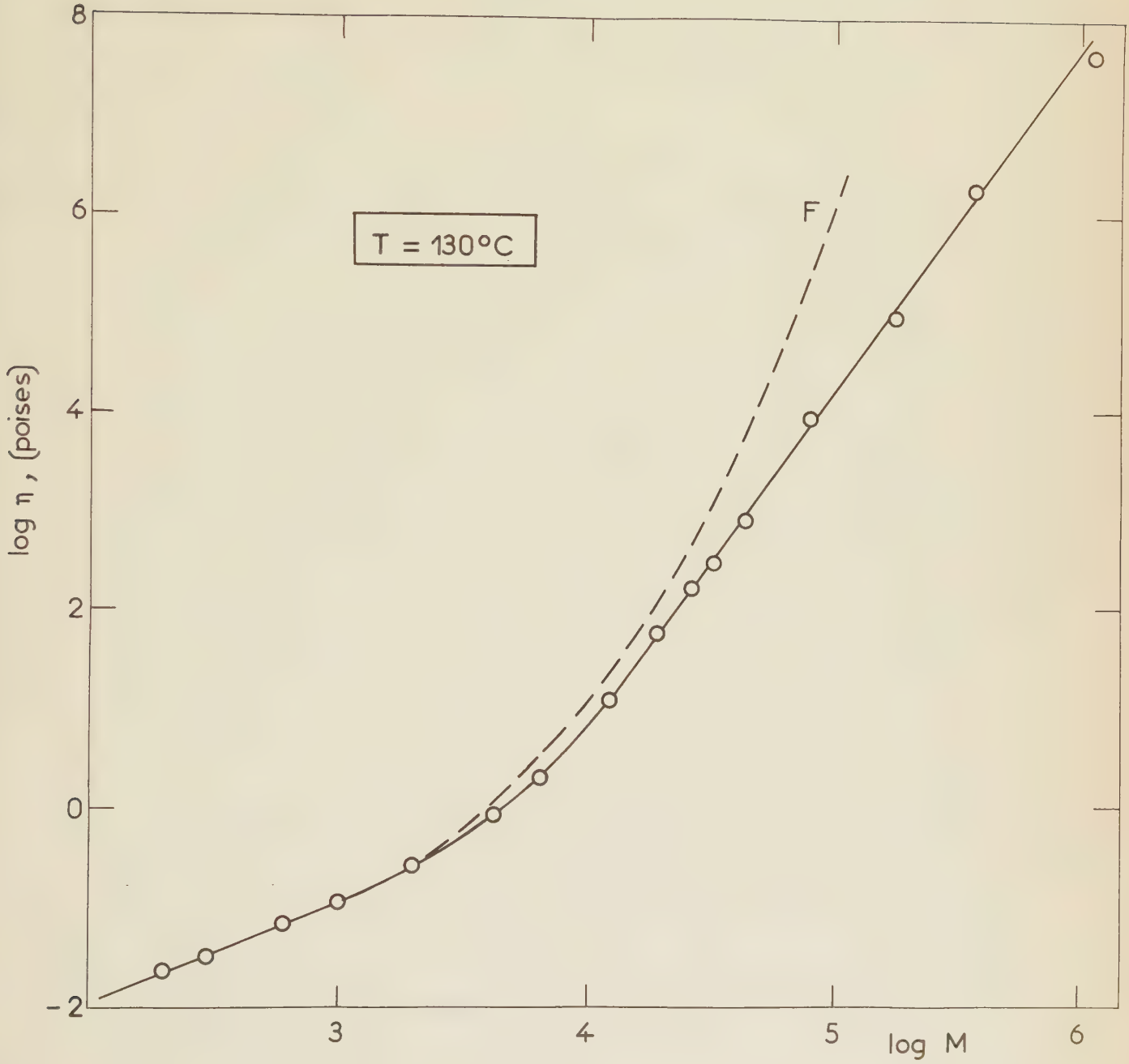


Figure 41

La figure 41 représente ainsi les valeurs de η_o à 130°C pour l'ensemble des fractions étudiées. D'après ce qu'on vient de dire, on obtient une courbe identique légèrement translatée le long de l'axe log η_o en choisissant une autre température de référence, l'écart $\Delta \log \eta_o$ entre ces courbes étant très faible (comme le montre la figure 40) dans l'intervalle de température des expériences.

La figure 41 analogue aux figures 13 et 14 montre encore deux régions de variation de la viscosité, de part et d'autre d'une masse moléculaire critique M_c dont la valeur extrapolée est $\simeq$ 5100. De part et d'autre de cette masse critique, la pente $(\partial \log \eta_o / \partial \log M)_T$ varie de 1 à 3,5, mais le changement de pente au voisinage de M_c est moins brusque que celui mis en évidence avec le PS. Ce changement graduel de pente a déjà été signalé par PORTER et JOHNSON [95] ainsi que TERAMOTO et FUJITA [96] dont les mesures se limitent cependant à des masses inférieures à 10^5. Ces auteurs rapportent d'ailleurs dans tout le domaine des masses qu'ils ont étudié, un changement graduel de la pente dont la valeur, inférieure à 1 pour les 4 premiers oligomères de la série [96] est supérieure à 3,5 pour $M > 20\,000$; cette variation a été indiquée en pointillés sur la figure 41.

Il est difficile d'interpréter sans équivoque des écarts aussi importants observés dans le domaine $M > 20\,000$, d'autant plus que les mesures coïncident pratiquement dans le domaine des masses inférieures à 5 000. Notons cependant que TERAMOTO et FUJITA ont effectué des mesures de viscosité en utilisant plusieurs techniques expérimentales, notamment celle du capillaire dans le domaine des masses élevées, qui fait intervenir des corrections et des extrapolations dont ils n'ont pas précisé l'importance.

Cependant, la majeure partie de cet écart pourrait être attribuée à la détermination des masses moléculaires et à la

dégradation thermique et mécanique. En effet, dans cette région de masse moléculaire, ces auteurs ont étudié des échantillons de très large polydispersité, la valeur du rapport $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ pouvant dépasser $Q = 10$ d'après les résultats que nous avons obtenus avec des échantillons de même origine.

En faisant abstraction des faibles écarts au voisinage de M_c, on peut donc conclure que le facteur de structure fait encore intervenir ici les mêmes relations que celles obtenues avec le PS (éqs. 38 et 39) où les exposants $\nu_1 = 1$ et $\nu_2 = 3,5$ sont voisins de ceux trouvés précédemment ; on a donc

$$\ln \eta_o = a_c + \nu \ln(M/M_c) + b/f \qquad \text{(cf.éq. 44c)}$$

La valeur de a_c se déduit immédiatement en faisant intervenir les valeurs de b/f trouvées précédemment (voir Tableau 12) et en se référant à l'échantillon hypothétique de masse $M_c = 5100$ dont la viscosité à 130ºC est $\eta_o = 0,536$ poise,

on trouve ainsi

$$a_c = 4,78$$

La valeur de M_c permet par ailleurs de déterminer le paramètre X_c (éq.46) si l'on connaît la valeur de $\langle s^2 \rangle_o/M$ pour ce type de polymère. D'après MARK et FLORY[100] le rapport $\langle s^2 \rangle_o/M$ étant égal à $9,8\ 10^{-18}$, on obtient ainsi $X_c = 3,7\ 10^{-17}$ valeur près de deux fois inférieure à celle du PS ; cette faible valeur de X_c pour le POE reflète la plus grande flexibilité des chaînes qui favorise les enchevêtrements.

La validité de la relation (44c) pour des polymères aussi différents que ceux que nous avons étudiés, permet de conclure

que l'analyse et l'interprétation des résultats que nous avons adoptées ici reflètent une loi fondamentale valable au moins pour toute la série des polymères linéaires dont le squelette est constitué par une succession de liaisons mobiles.

CONCLUSION.

L'étude de l'écoulement visqueux et de la relaxation des fractions de polymère fondu nous a amenés à préciser les variations des paramètres viscoélastiques en fonction de la longueur et de l'architecture des chaînes, de la mobilité de ses segments et de la déformation moléculaire. Parmi ces paramètres, nous avons étudié surtout la viscosité η et le temps de relaxation τ dont l'inverse caractérise la vitesse de réarrangement des configurations moléculaires de la chaîne entière.

Nous avons déterminé ces deux paramètres pour 14 fractions de polystyrène (PS) et 16 fractions de polyoxyéthylène (POE) linéaire, ainsi que pour 2 échantillons de PS branché ; ces résultats ont été complétés en empruntant ceux d'autres auteurs. Les mesures couvrent un intervalle de température de l'ordre de 100ºC, dans lequel la viscosité de ces corps varie entre 10^{-2} et 10^{9} poises. Ces limites nous ont été imposées par l'appareillage utilisé (microconsistomètre KEPES), dont nous avons amélioré le fonctionnement en le dotant notamment d'un système d'enregistrement . La vitesse de déformation réalisable avec cette technique est comprise entre 10^{-4} et 500 sec^{-1}. L'ensemble de ces résultats représente plusieurs milliers de mesures que nous avons explorées d'une manière systématique en nous guidant sur quelques concepts physiques simples et facilement généralisables.

<u>En régime linéaire</u>, lorsque l'écoulement est newtonien, nous avons confirmé[6] que la viscosité η_o ainsi que le temps τ_m résultent de la contribution de deux facteurs indépendants. Le premier de ces facteurs φ_1 est lié à l'architecture moléculaire (dans le cas des chaînes linéaires, à leur longueur), tandis que le second φ_2 caractérise la mobilité de ses segments ; de sorte que l'on peut écrire : η_o ou $\tau_m = \varphi_1 . \varphi_2$.

En analysant nos résultats pour les diverses fractions de PS, nous avons montré conformément aux résultats d'autres auteurs,[30b] que φ_1 est essentiellement fonction de M^{ν} où ν prend respectivement des valeurs $\simeq 1$ et 3,5 , selon que la masse est inférieure ou supérieure à une masse critique M_c(= 37 500). Contrairement aux résultats d'autres auteurs [95,96], nous avons montré que cette loi est également valable pour des fractions de POE fondu faisant intervenir les mêmes exposants ν , la masse moléculaire critique ayant par ailleurs une valeur nettement inférieure ($\simeq$ 5000) à celle du PS. Cette diminution de M_c résulte de la plus grande flexibilité des chaînes de POE.

D'autre part, le second facteur caractérisant la mobilité des segments est déterminé essentiellement par la fraction libre de volume f/b que l'on définit à partir de la relation de DOOLITTLE. La variation de ce volume libre avec la masse moléculaire est liée à la concentration des bouts de chaîne qui agissent comme un plastifiant. Toutefois, pour des masses $M > M_c$, f/b est pratiquement constant. En admettant que f/b est une fonction linéaire de la température, nous avons élaboré une méthode d'analyse rigoureuse des résultats qui permet de déduire les deux paramètres caractéristiques contrôlant la variation de la mobilité avec la température, et qui sont liés au coefficient de dilatation des polymères fondus ainsi qu'à la température de transition vitreuse

Le procédé préconisé et les relations empiriques ainsi obtenues cessent cependant d'être valables pour le PS pour $f/b > 0,11$. Aussi, la même analyse appliquée aux résultats du POE conduit-elle à des paramètres de volume libre peu précis car, dans l'intervalle des investigations possibles, ($T > T_f$), f/b est généralement supérieur à cette limite [43].

Cependant, les paramètres caractéristiques du volume libre déduits de la variation thermique de la viscosité newtonienne diffèrent sensiblement de ceux qui caractérisent la variation de τ_m

avec la température. Il n'en est pas de même avec le facteur de structure φ_1 qui varie de la même façon avec la masse moléculaire en faisant intervenir la même masse critique M_c. Il en résulte que le rapport η_o / τ_m qui est lié au module de cisaillement, dépend de la température mais pas de la masse moléculaire, tout au moins pour $M \geqslant M_c$.

Nous avons montré en outre, qu'à la température de transition vitreuse, la viscosité des polymères est sensiblement indépendante de la masse moléculaire pour $M \leqslant M_c$; cependant, pour des masses plus grandes, $\eta_{o,g}$ croît comme $(M/M_c)^{3,5}$; la valeur absolue de la viscosité à T_g dépend par ailleurs de l'échelle de temps de mesure adoptée pour la localiser. Il en est de même avec le temps de relaxation τ_m ; pour des valeurs de T_g déterminées par les techniques dilatométriques courantes, η_o est de l'ordre de 10^{12} poises tandis que τ_m est voisin de 10^7 sec.

Le régime non-linéaire doit être attribué à une déformation relativement importante de la chaîne macromoléculaire par rapport à sa configuration d'équilibre statistique. Nous avons vérifié, en effet, que l'écart non-newtonien η / η_o dépend essentiellement de la contrainte effective de cisaillement $\sigma = \eta \dot{\gamma}$. Toutefois, la déformabilité (complaisance) de la molécule est proportionnelle à $M^{0,70}$. Par contre, la mobilité des segments est indépendante du régime d'écoulement.

On peut donc écrire d'une manière générale pour la viscosité apparente :

$$\eta = \eta_o . \varphi_3 (\sigma . M^{0,7}) = \varphi_1 \left[(M/M_c)^{\nu} \right] . \varphi_2 (b/f) . \varphi_3 (\sigma M^{0,7}).$$

où $\nu = 1$ pour $M/M_c < 1$

$\nu = 3,5$ pour $M/M_c > 1$

La variation du temps de relaxation τ que l'on mesure après l'arrêt de l'écoulement non-newtonien, suit par ailleurs en fonction de la contrainte, une relation identique à celle de η, à un facteur près qui est proportionnel à la complaisance 1/G du polymère fondu.

Enfin, l'étude de 2 échantillons de PS branché nous a montré que la déformabilité de ces molécules est considérablement plus grande que celle des chaînes linéaires. Toutefois, la variation thermique de la mobilité suit essentiellement les mêmes lois que pour des échantillons linéaires. La mobilité des segments apparaît ainsi comme une caractéristique essentielle d'une espèce macromoléculaire qui ne dépend que de la nature chimique des unités structurales et de la concentration des bouts de chaîne, tout en étant indépendante de l'architecture moléculaire et de la déformation des chaînes provoquée par le cisaillement.

ANNEXE I

Correction des courbes de relaxation enregistrées

Considérons la relaxation d'un modèle simple de MAXWELL donnée par la relation différentielle (cf. éqs.4)

$$\sigma(1/\eta) + (1/G)\, d\sigma/ dt = d\gamma/ dt = 0$$

dont l'intégrale s'écrit

$$\sigma(t) = \sigma_o \exp(-t/\tau)$$

où $\tau = \eta /G$

Par suite de la faible rotation du cône, le régime de relaxation se trouve perturbé par un écoulement très lent tel que

$$\sigma (1/\eta) + (1/G)\, d\sigma/ dt = - (d\gamma / dt)_r \neq 0 \qquad (I.1)$$

Le gradient de vitesse $(d\gamma/dt)_r$ perturbant le régime de relaxation peut être évalué à partir de la déformation élastique du système de transmission et de détection :

en appelent χ la constante de déformation élastique dont la grandeur est déterminée expérimentalement, (χ étant évalué en radian/unité de couple visqueux), on a (éq.11)

$$(d\gamma/ dt)_r = (\chi/\varepsilon) (dg/dt)$$

soit (éq.17)

$$(d\gamma/dt)_r = (\chi/\varepsilon)(1/c_2)(d\sigma/dt) = (1/c)(d\sigma/dt)$$

en posant

$$1/C = \chi / \varepsilon c_2$$

où C est la constante de rigidité de l'ensemble du système.

En portant dans l'équation (I.1) on a donc

$$\sigma (1/\eta) + (1/G) d\sigma/dt = -(1/C)(d\sigma/dt) \qquad (I.2)$$

dont l'intégrale est

$$\sigma_r (t) = \sigma_o \exp(-t/\tau_r) \qquad (I.3)$$

avec $\tau_r = \eta / G_r$

et $G_r = CG/(C+G)$

c'est-à-dire

$$\tau = \tau_r C/(C+G) \qquad (I.4)$$

On obtient ainsi le temps de relaxation τ caractéristique de l'élément de MAXWELL en multipliant le temps de relaxation τ_r observé expérimentalement par le facteur $C/(C+G) < 1$

On peut noter par ailleurs que la courbe exacte peut être obtenue

- soit en corrigeant l'échelle expérimentale des temps et en portant les valeurs $\sigma(t)$ en fonction d'un temps réduit $t_r = tC/(C+G)$

$$\sigma(t) = \sigma_o \exp\left[-(t/\tau)C/(C+G)\right] \qquad (I.5)$$

- soit en corrigeant l'échelle des contraintes et en portant (cf. éq. I.3)

$$\sigma(t) = \left[\sigma_r(t) \right]^{C/(C+G)}$$

Pour $g > 300$ g.cm , la déformation élastique est proportionnelle au couple visqueux

$$\chi = 2{,}6\ 10^{-6} \text{ radian / g.cm}$$

ce qui entraîne un facteur de correction $C/(C+G)$ constant dont la valeur dépend du module de cisaillement du matériau étudié ($G \simeq 2\ 10^{5}$ dynes.cm^{-2}). Dans le cas du cône C_a (cf. Tableaux 2) la valeur de $C = 2{,}2\ 10^{6}$ dynes.cm^{-2} impose un facteur de correction $C/(C+G) \simeq 0{,}90$.

Pour $g < 300$ g.cm, par contre, la déformation élastique (déterminée expérimentalement) est plus importante et entraîne une valeur plus grande du facteur de correction.

Notons enfin que dans le cas des autres types de cône (C_a ou C_b), la correction des courbes de relaxation est plus importante par suite d'une valeur de C plus faible (C_2 plus petit, cf. Tab.2) Cependant, l'ensemble des résultats expérimentaux concernant la relaxation ayant été obtenus avec le même type de cône (C_a), les corrections entraînées par le déplacement du cône ont toujours été du même ordre de grandeur.

ANNEXE II

Valeurs des gradients de vitesse réalisables avec les 3 types de cône

(sec^{-1})

Rapport de réduction R	C_a	C_b	C_c
600 000	0,00028	0,000457	0,000975
450 000	0,000373	0,000604	0,00130
300 000	0,00056	0,000906	0,00195
200 000	0,00084	0,00136	0,002925
150 000	0,00112	0,001814	0,00390
100 000	0,00168	0,00272	0,00585
60 000	0,0028	0,00457	0,00975
45 000	0,00373	0,00604	0,0130
30 000	0,0056	0,00906	0,0195
20 000	0,0084	0,0136	0,02925
15 000	0,0112	0,01814	0,0390
10 000	0,0168	0,0272	0,0585
6 000	0,028	0,0457	0,0975
4 500	0,0373	0,0604	0,130
3 000	0,056	0,0906	0,195
2 000	0,084	0,136	0,2925
1 500	0,112	0,1814	0,390
1 000	0,168	0,272	0,585
600	0,28	0,457	0,975
450	0,373	0,604	1,30
300	0,56	0,906	1,95
200	0,84	1,36	2,925
150	1,12	1,814	3,9
100	1,68	2,72	5,85
60	2,8	4,57	9,75
45	3,73	6,04	13,00
30	5,6	9,06	19,50
20	8,4	13,6	29,25

ANNEXE II (suite)

Rapport de réduction R	C_a	C_b	C_c
15	11,2	18,14	39,00
10	16,8	27,2	56,50
6	28	45,7	97,5
4,5	37,3	60,4	130,0
3	56	90,6	195,0
2	84	136	292,5
1,5	112	181,4	390
1	168	272	585

Tableau A 1 - Viscosités et temps de relaxation du PS en régime newtonien

M	T°C	log η_o (poises)
$3,5.10^3$	227	0,162
	217	0,342
	200	0,639
	180	1,093
	160	1,739
	155	1,922
	130	3,322
	120	4,120
	100	6,023
	90,5	7,200
$4,2.10^3$	227	0,352
	217	0,498
	200	0,872
	180	1,314
	170	1,674
	160	2,020
	150	2,398
	130	3,476
$6,7.10^3$	227	0,725
	217	0,922
$6,7.10^3$ (suite)	200	1,205
	180	1,756
	170	2,121
	160	2,252
	150	2,898
	130	3,476
$9,2.10^3$	227	1,000
	217	1,191
	200	1,574
	190	1,858
	180	2,221
	170	2,571
	160	3,072
	150	3,519
	140	4,174
	130	4,987
	120	6,114
	109	7,351
	104,3	8,185

Tableau A 1 (suite)

M	T°C	log η_o (poises)	log τ_m (sec.)
$1,62.10^4$	216,8	1,592	
	200,2	1,986	
	199,9	1,995	
	190	2,277	
	185,4	2,422	
	180,4	2,628	
	175,6	2,808	
	170,5	3,008	
	165,8	3,210	
	160	3,512	
	157	3,665	
	150	4,000	
	149,9	4,030	
	145	4,321	
	140	4,676	
	134,9	5,000	
	129,2	5,613	0,021
	124,2	6,158	0,522
	119,2	6,710	1,107
	114,6	7,273	1,672
	108,9	8,176	2,610
	106,4	8,568	3,010
$2,95.10^4$	217	1,960	
	200	2,469	
	180	3,182	
	170	3,643	
	160	4,381	
	150	4,691	
	140	5,455	
	130	6,343	
$3,80.10^4$	160	4,338	
	150	4,914	
	140	5,672	
$4,75.10^4$	200	2,909	
	180	3,602	
	170	4,098	
	160	4,613	
	150	5,176	
	140	5,977	0,630
	130	6,894	1,580
	120	8,059	2,733

ANNEXE III (suite)

Tableaux A 2 — A 7 : Viscosité et relaxation en régime non-newtonien

Tableau A 2

10^{-5} M	$10^{-5}\ \sigma$ (dynes.cm^{-2})	η / η_o	τ / τ_m
0, 475	0,635	0,982	0,983
	0,775	0,976	0,973
	0,960	0,968	0,966
	1,22	0,960	0,958
	1,29	0,953	0,953
	1,68	0,931	0,930
	1,76	0,926	0,925
	2,10	0,912	0,920
	2,40	0,904	0,906

Tableau A 3

10^{-5} M	$10^{-5}\ \sigma$ (dynes.cm^{-2})	η / η_o	τ / τ_m
0, 825	0,672	0,971	/
	1,01	0,951	0,948
	1,23	0,936	0,940
	1,82	0,892	0,885
	1,98	0,899	0,891
	2,60	0,851	0,846
	2,68	0,850	0,850
	2,99	0,840	0,833

Tableau A 4

10^{-5} M	$10^{-5}\ \sigma$ (dynes.cm^{-2})	η / η_o	τ / τ_m
1,25	0,363	0,978	0,982
	0,365	0,976	0,981
	0,380	0,976	/
	0,418	0,975	0,970
	0,440	0,975	/
	0,449	0,969	0,966
	0,470	0,963	0,969
	0,488	0,966	/
	0,510	0,968	/
	0,520	0,962	/
	0,590	0,952	0,957
	0,620	0,953	0,950
	0,685	0,946	/
	0,700	0,938	/
	0,750	0,935	0,937
	0,798	0,933	/
	0,805	0,929	/
	0,850	0,928	/
	1,02	0,916	/
	1,06	0,913	/
	1,10	0,908	0,901
	1,25	0,902	0,900
	1,26	0,883	/
	1,46	0,882	0,880
	1,50	0,870	/
	1,58	0,872	/

ANNEXE III (suite)

Tableau A 4 (suite)

10^{-5} M	10^{-5} σ (dynes.cm^{-2})	η / η_o	τ / τ_m
1,25	1,79	0,855	0,850
	1,80	0,835	/
	1,96	0,842	0,841
	2,09	0,825	/
	2,59	0,792	/
	2,90	0,771	/
	3,30	0,740	/

Tableau A 5

10^{-5} M	10^{-5} σ (dynes.cm^{-2})	η / η_o	τ / τ_m
2,67	0,222	0,975	0,978
	0,261	0,970	0,972
	0,271	0,974	0,978
	0,275	0,965	/
	0,365	0,953	0,967 (0,950)
	0,460	0,938	0,950
	0,540	0,917	/
	0,552	0,922	0,918
	0,670	0,910	0,920 (0,903)
	0,780	0,892	/
	0,798	0,888	0,902
	0,850	0,889	0,893

ANNEXE III (suite)

Tableau A 5 (suite)

10^{-5} M	$10^{-5}\ \sigma$ (dynes.cm^{-2})	η / η_o	τ / τ_m
2,67	0,992	0,867	0,862
	1,18	0,851	0,857
	1,44	0,800	0,840
	1,46	0,810	0,825 (0,805)
	1,52	0,818	0,785
	1,79	0,780	0,783
	1,96	0,760	0,800
	2,17	0,737	/

Tableau A 6

10^{-5} M	$10^{-5}\ \sigma$ (dynes.cm^{-2})	η / η_o	τ / τ_m
5,70	0,099	0,983	0,978
	0,140	0,975	0,940
	0,245	0,945	0,937
	0,254	0,945	0,923
	0,347	0,918	/
	0,472	0,898	0,891
	0,620	0,842	0,849
	0,722	0,853	0,856
	0,980	0,780	0,760
	1,24	0,752	0,722
	2,10	0,605	0,650

ANNEXE III (suite)

Tableau A 7

10^{-5} M	$10^{-5}\sigma$ (dynes.cm^{-2})	η / η_o	τ / τ_m
12,0	0,068	0,979	0,978
	0,270	0,885	0,883
	0,285	0,882	0,892
	0,302	0,880	0,875
	0,550	0,772	0,782
	0,577	0,782	0,788
	0,772	0,735	0,738
	0,805	0,703	0,690
	1,08	0,642	0,662
	1,33	0,615	0,609
	1,86	0,515	0,513
	1,90	0,515	0,522
	2,20	0,505	0,490

Tableau A 8 - POLYOXYETHYLENE

Polymère	T°C	log η_o (poises)
F 200	130	-1,638
	128	-1,595
	112	-1,480
	100	-1,366
	90	-1,25
	76,0	-1,079
	70	-1,026
F 300	130	-1,482
	115	-1,370
	100	-1,222
	96	-1,187
	76,1	-1,061
	70	-1,893
	67,2	-0,864
	59,7	-0,697
F 600	130	-1,180
	100	-0,935
	96	-0,913
	81,5	-0,775
F 600 (suite)	70	-0,634
	68,2	-0,610
	60	-0,495
H 1000	135,2	-1
	130	-0,974
	126	-0,939
	116	-0,860
	105	-0,767
	100	-0,719
	96	-0,671
	85	-0,553
	70	-0,366
	60	-0,244
H 2000	134	-0,611
	130	-0,582
	124,2	-0,553
	114	-0,456
	111,5	-0,442
	106,7	-0,398

Tableau A 8 (suite)

Polymère	T°C	log η_o (poises)
H 2000	100	-0,328
	90	-0,229
	85	-0,174
	70	0,000
	67,7	0,033
	63,5	0,120
N 4000	133,5	-0,091
	130	-0,065
	125	-0,026
	115,5	0,049
	105	0,143
	100	0,202
	97,2	0,226
	90	0,312
	78,7	0,427
	75	0,477
	74,7	0,473
	71,8	0,519
	70	0,532
H 6000	141,9	0,228
	133	0,281
	130	0,318
	123,8	0,356
	115	0,432
	103,8	0,525
	100	0,571
	95	0,606
	90	0,663
	86,8	0,700
	80	0,772
	76,7	0,813
	70	0,881
H 10000	130	1,076
	115	1,194
	110	1,233
	100	1,326
	90	1,428
	85	1,478
	80	1,532
	70	1,654

Tableau A 8 (suite)

Polymère	T°C	log η_o (poises)
H 20 000	130	1,760
	125	1,800
	115	1,892
	110	1,935
	100	2,034
	90	2,152
	85	2,205
	80	2,268
	70	2,402
H 30 000	131,2	2,194
	130	2,204
	123,2	2,272
	114,1	2,364
	103,9	2,474
	100	2,520
	95,6	2,569
	87,6	2,654
	77,1	2,771
	70	2,864
H 50 000	130	2,447
	115	2,586
	110	2,632
	100	2,733
	90	2,852
	80	2,974
	70	3,107
f_6	130	2,899
	115	3,033
	100	3,158
	85	3,326
	80	3,382
	70	3,494
f_5	60	4,43
	81,8	4,28
	100	4,13
	115	4,02
	130	3,94

Tableau A 8 (suite)

Polymère	T°C	log η_o (poises)
f_4	80	5,53
	100	5,28
	115	5,11
	130	4,99
f_3	80	6,72
	92	6,60
	100	6,50
	115	6,30
	130	6,23
f_1	80	7,95
	100	7,78
	130	7,58

LISTE DES SYMBOLES

a	rayon utile du cône
a	facteur de structure, (éqs. 24&30)
a_c	valeur de a pour M_c
a_T	valeur de a relative à T_m
B	paramètre de l'équation de VOGEL (éq.30)
b	facteur de réduction du volume libre, (éq.24)
b_o, b_w	valeurs de b pour $\alpha_o = 0$ b_w : valeurs particulière de b_o donnée par WILLIAMS,(éq.61)
C_a, C_b, C_c	types de cône: respectivement, petitcône,cône normal,grand cône
C	constante de rigidité de l'extensomètre
C_1, C_2, C_3	constantes géométriques de l'appareillage,(voir §1.2.1.3.)
c_1, c_2	paramètres de l'équation W.L.F. (éq.32)
c_1^s, c_2^s	valeurs des parmètres c_1, c_2 à la température de référence T_s
E	énergie d'activation, $\partial \ln \eta / \partial (1/RT)$
f	fraction libre de volume (éqs.25)
f_T, f_s, f_g	valeurs de f pour T, T_s et T_g
f_g^*	valeur de f pour $T = T_g^*$
G	module de cisaillement ($ML^{-1}T^{-2}$)
g	couple visqueux en g.cm
g	paramètre défini par le rapport $(\langle s^2 \rangle_o / M)_l / (\langle s^2 \rangle_o / M)_g$
H	spectre de relaxation
K	paramètre de l'équation (55) en $cm^3 deg^{-1}$
k	paramètre de l'équation (84b)
M	masse moléculaire
M_c	masse moléculaire critique
$\bar{M}_w, \bar{M}_n$	masses moléculaires en poids et en nombre
M_g, M_{sq}, M_l	valeurs respectives de M relatives à une chaîne greffée, au squelette et à la chaîne linéaire équivalente

N_A nombre d'Avogadro

Q indice de polydispersité

q paramètre défini par l'équation (80b)

R rapport de réduction de la boite de vitesse

R constante des gaz parfaits

r_{s_2} rapport des viscosités aux températures T et T_s

$\langle s^2 \rangle_o$ carré moyen du rayon de giration de la chaîne non perturbée

$\langle s_g^2 \rangle_o, \langle s_l^2 \rangle_o$ valeurs respectives de $\langle s^2 \rangle_o$ pour des chaînes greffées et linéaires

S écart-type

s paramètre défini par le rapport $\sigma(0)/\sigma_e$

T température

T_s température de référence (éq.31a)

T paramètre de l'équation de VOGEL, (éqs 28,29,30)

T_g température de transition vitreuse

T_g^* température de transition vitreuse pour $\eta_g = 10^{12}$ poises et $M < M_c$, (éq.49)

T_g^∞ valeur de T_g pour $M \to \infty$

t temps

t_r temps réduit

u paramètre de l'équation (80a)

v volume spécifique, $(cm^3 g^{-1})$

v_g valeur particulière de v pour $T = T_g$

v_f volume libre (éq.25a)

v_o volume "occupé" (éq.25a)

$v_{o,g}$ valeur particulière de v_o pour $T = T_g^*$

X quantité définie par l'équation 46

X_c valeur particulière de X pour $M = M_c$

Z nombre de liaisons mobiles de la chaîne

Z_c valeur particulière de Z pour $M = M_c$

α coefficient d'expansion thermique du volume liquide en deg^{-1}

$\bar{\alpha}$ coefficient de température en $cm^3 g^{-1} deg^{-1}$

α_o, α_f valeurs respectives de α pour v_o et v_f

α_f^* valeur de α_f pour $T=T_g^*$

α_g, α_c valeur de α pour le verre et pour le cristal

$\Delta\alpha$ quantité $\alpha - \alpha_g$

β paramètre de l'équation (82a)

γ déformation

$\dot{\gamma}$ vitesse de déformation, "gradient de vitesse" en cisaillement simple; (dimension T^{-1})

$\pi/2 - \varepsilon$ angle au sommet du cône

ζ facteur de friction (éq.45); (dimension: MT^{-1})

ζ_o valeur limite de ζ pour $1/T = 0$;(éq.45)

η viscosité de cisaillement; (dimension: $ML^{-1}T^{-1}$)

η_o viscosité newtonienne (éq.8)

η_{oo} seconde viscosité newtonienne

$\eta_g, \eta_{o,g}$ viscosité newtonienne à $T = T_g$

$[\eta]$ viscosité intrinsèque; (dimension: $M^{-1}L^3$)

λ coefficient de corrélation linéaire

μ paramètre de l'équation (80c)

ν quantité $\partial \ln \eta / \partial \ln M$

ν_1, ν_2 valeurs respectives de ν pour $M<M_c$ et $M>M_c$

ρ densité

σ contrainte de cisaillement; (dimension: $ML^{-1}T^{-2}$)

σ_o ou $\sigma(0)$, valeur de σ au temps t=0 (Relaxation)

$\sigma_{1/2}$ paramètre défini par l'équation (80b)

σ_e paramètre défini par l'équation (81b)

σ_i, σ_m Paramètres définis par l'équation (82b)

σ_s contrainte de cisaillement en régime permanent d'écoulement

σ_{max} contrainte de cisaillement maximum avant la relaxation de la structure

τ	temps de relaxation
τ_m	temps de relaxation maximum en régime newtonien
$\tau_{m,T}$	valeur particulière de τ_m à la température T
φ	facteur intervenant dans l'expression de η (éqs. 43 et 83)
$\psi(t)$	fonction de relaxation

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1.- FRENKEL, J., Kinetic Theory of Liquids, Oxford Univ.Press, 1946

2.- FERRY,J.D., Viscoelastic Properties of Polymers, New York, Wiley & Sons, 1961.

3.- LODGE,A.S., Elastic Liquids, Academic Press, New York, 1964.

4.- PERSOZ,B., Introduction à l'étude de la rhéologie, Dunod, Paris, 1960.

5.- REINER,M., Rhéologie Théorique, Dunod, Paris, 1955.

6.- EWELL,R.H., J.Appl.Phys., 9,252 (1938).

7.- EIRICH,F.R., Rheology, Academic Press, New York, 1956.

8.- MALKIN,A.YA., & G.V.VINOGRADOV, J.Appl.Polymer Sci., 10,767 (1966).

9.- BARTŎS,O., J.Appl.Phys., 35, 2727 (1964).

10.- MARKOVITZ,H., T.G.FOX, & J.D.FERRY, J.Phys.Chem.,66,1567 (1962).

11.- KÉPES,A., Thèse, Fac. des Sci.de Strasbourg, 1958.

12.- KÉPES,A., J.Polymer Sci., 22, 409 (1956).

13.- CARSLAW,H.S.,J.C.JAEGER, On Conduction of Heat in Solids, Oxford University Press, 1959.

14.- BIRD,R.B., W.E.STEWART & E.N.LIGHTFOOT, Transport Phenomena, Wiley & Sons, New York, 1960.

15.- PHILIPPOFF,W. & F.H.GASKINS, J.Polymer Sci., 21, 205 (1956).

16a.- GRUNTFEST,I.J., Trans.Soc.Rheol., 7,195 (1963).

16b.-GRUNTFEST,I.J.&S.J.BECKER, Trans.Soc.Rheol., 9,103 (1965).

17.- BRODNYAN,J.G., Trans.Soc.Rheol., 10, 593 (1966).

18a.-Mc.CORMICK,H.W., J.Polymer Sci., 36, 341 (1959).

18b.-Mc.CORMICK,F.M.BROWER & L.KIN, J.Polymer Sci.,S487 (1954).

19.- HELLWEGE,K.H.,W.KNAPPE,F.PAUL & V.SEMJONOV,Rheol.Acta, 6,165 (1967)

20a.-RUDD,J.F., J.Polymer Sci., 44, 459 (1960).

20b.-RUDD,J.F., J.Polymer Sci., 60, S8, 169 (1962).

21.- TOBOLSKY,A.V.,J.J.AKLONIS & G.AKOVALI,J.Chem.Phys.,42, 723 (1965).

22.- AKOVALI,G., J.Polymer Sci., 5, A2, 875 (1967).

23.- PEPER,D.C., Sci.Proc.Roy.Dublin Soc.,25, 239 (1951).

24.- OROFINO,T.A., & F.WENGER, J.Phys.Chem., 67,566 (1963).

25.- REMPP,P. & D.DECKER, J.Polymer Sci., part C, (à paraître).

26.- DECKER,D. & P.REMPP, C.R.Acad.Sci., 261,1977 (1965).

27.- ZILLIOX,J.G.,D.DECKER & P.REMPP,C.R.Acad.Sci.,262,726 (1966).

28.- BOOTH,C. & C.PRICE, Polymer, 7,85 (1966).

29.- ARLIE,J.P., Thèse, Fac.des Sci. Strasbourg, 1965.

30a.-FOX,T.G. & P.J.FLORY, J.Am.Chem.Soc., 70,2384 (1948).

30b.-FOX,T.G. & P.J.FLORY, J.Appl.Phys., 21,581 (1950).

31a.-ALLEN,V.R. & T.G.FOX, J.Chem.Phys., 41.337 (1964).

31b.-FOX,T.G. & V.R.ALLEN, J.Chem.Phys., 41,344 (1964).

32a.-PLAZEK,D.J., J.Phys.Chem., 69,3480 (1965).

32b.-PLAZEK,D.J., " A Magnetic Bearing Torsional Creep Apparatus"
(à paraître).

33.- ANDRADE,E.N.Da.C., Nature, 125,309 & 582 (1930).

34.- GLASTONE,S.,K.J.LAIDLER & H.EYRING, "The Theory of Rate Processes"
Mc. Graw Hill, New York, 1941.

35.- DOOLITTLE,A.K., J.Appl.Phys., 22,1471 (1951).

36.- WILLIAMS,M.L.,R.F.LANDEL & J.D.FERRY, J.Am.Chem.Soc.77,3701(1955).

37.- WILLIAMS,M.L., J.Appl.Phys., 29,1395 (1958).

38.- GOLDSTEIN,M., J.Chem.Phys., 43,1852 (1965).

39.- BESTUL,A.B. & S.S.CHANG, J.Chem.Phys., 40,3781 (1964).

40.- ADAM,G. & J.H.GIBBS,J.Chem.Phys., 43,139 (1965).

41.- KOVACS,A.J., Fortschr.Hochpolymer Forsch., 3,394 (1963).

42.- FERRY,J.D., Viscoelastic Properties of Polymers, p.218,New York,
Wiley & Sons, 1961.

43.- BARLOW,A.J.,J.LAMB & A.J.MATHESON, Proc.Roy.Soc.,A,292,322 (1966).

44.- MARVIN,R.S., Physical Acoustics, Ed. W.P.MASON,Acad.Press,
New York, 1964.

45.- COHEN,M.H. & D.TURNBULL, J.Chem.Phys., 31, 1164 (1959).

46.- VOGEL,H., Physik.Z., 22,645 (1921).

47a.-MILLER,A.A., J.Polymer Sci., A1, 1857 (1963).

47b.-MILLER,A.A., J.Polymer Sci., A2, 1095 (1964).

47c.-MILLER,A.A., J.Polymer Sci., A1, 1865 (1963).

48.- BERRY,G.C. & T.G.FOX, "The Viscosity of Polymers and their Concentrated Solutions", (à paraître).

49.- MAGILL,J.H. & PLAZEK,D.J., "Physical Properties of Aromatic Hydrocarbons : II,Solidification Behaviour of 1:3:5: Tri-α-Naphthylbenzene", (à paraître).

50a.-BUECHE,F., J.Chem.Phys., 20,1951 (1952).

50b.-BUECHE,F., J.Chem.Phys., 22,603 (1954).

51.- BOUNDY,R.H. & R.F.BOYER, "Styrene", Reinhold, 1952.

52.- FOX,T.G. & S.LOSHAEK, J.Polymer Sci., 15,371 (1955).

53.- FLORY,P.J., : "Principles of Polymer Chemistry" Ithaca, New York Cornell University Press, 1953.

54.- BERRY,G.C., J.Chem.Phys., 44,4550(1966).

55.- PYUN,C.W. & M.FIXMAN, J.Chem.Phys., 42,3838 (1965).

56.- TAMANN,G. & N.HESSE, Z.anorg.Chem., 156,245 (1926).

57.- FOX,T.G. & S.LOSHAEK, J.Polymer Sci., 15,371 (1955).

58.- MILLER,A.A.,: "A Kinetic Interpretation of the Glass Transition Glass Temperature of n-Alkanes Liquids and Polyethylene" (à paraître, J.Polymer Sci.,A2 (1968).

59a.-UEBERREITER,K.& G.KANIG, Z.Naturforsch.,6a,551 (1951).

59b.-UEBERREITER,K.& G.KANIG, J.Colloid Sci., 7,569 (1952).

60.- BRAUN,G., Thèse, Fac.Sci. de Strasbourg, 1966.

61.- ADAM,G & J.H.GIBBS, J.Chem.Phys., 43,139 (1965).

62.- GIBBS,J.H. & E.A.DIMARZIO, J.Chem.Phys., 28,373 (1958).

63.- MANDELKERN,L.,G.M.MARTIN & F.A.QUINN, J.Res.Nat.Bur.Stds., 58,137 (1957).

64.- FLORY,P.J., J.Am.Chem.Soc., 62,1057 (1940).

65.- FOX,T.G. & V.R.ALLEN, J.Chem.Phys., 41,344 (1964).

66.- NINOMIYA,K.,J.D.FERRY & Y.ŌYANAGI, J.Phys.Chem., 67,2297 (1963).

68.- ANDREWS,R.D. & A.V.TOBOLSKY, J.Polymer Sci., 7,221 (1951).

69.- Mme.P.CURIE, "Radioactivité",TomeI, Ed.Hermann, Paris, 1935.

70.- ROUSE,P.E.,Jr., J.Chem.Phys., 21,1272 (1953).

71.- FERRY,J.D.,R.F.LANDEL & M.L.WILLIAMS, J.Appl.Phys.,26,359(1955).

72.- HELLWEGE,K.H.,W.KNAPPE,F.PAUL & V.SEMJONOV, Rheol.Acta, 6,165 (1967).

73.- VINOGRADOV,G.V. & A.Ya.MALKIN, J.Polymer Sci., A2,2357 (1964).

74.- BALLMAN,R.L.,NATURE,202,288 (1964).

75.- HOFFMANN,M. & K.ROTHER, Makromol.Chem., 80,95 (1964)

76.- PEZZIN,G. & G.BIGLIONE, Materie Plastiche ed Elastomery, 30,700 (1964).

77a.-PORTER,R.S. & J.F.JOHNSON, J.Appl.Phys. 32,2326 (1961).

77b.-PORTER,R.S.,M.J.R.CANTOW & J.F.JOHNSON, Proccedings of the Fourth International Congress of Rheology, Brown Univers part II, p.479, 1965

78.- MEISSNER,J., Proccedings of the Fourth International Congress of Rheology, Brown University,Aug.1963,partII, p.437, 1965.

79.- BUECHE,F., J.Chem.Phys., 22,1570 (1954).

80a.-BUECHE,F., J.Polymer Sci., 43,527 (1960).

80b.-BUECHE,F. & S.W.HARDING, J.Polymer Sci., 32,177 (1958).

81a.-CONTI,W. & I.GIGLI, J.Polymer Sci., A1,4,1093 (1966).

81b.-CONTI,W. & I.GIGLI, Makromol.Chem., 107,16 (1967).

82.- THIRION,P. & R.CHASSET, Chimie Industrie, Génie Chimique, 97,5,617 (1967).

83.- PETICOLAS,W.L., J.Polymer Sci., 58,1405 (1962).

84.- TUNG,L.H.,J.Polymer Sci., 46,409 (1960).

85.- SCHREIBER,H.P. & E.B.BAGLEY, J.Polymer Sci., 58,29 (1952).

86.- VINOGRADOV,G.V. & I.M.BELKIN, J.Polymer Sci.,A3, 917 (1965).

87.- JAHNKE,E. & F.EMDE,: Tables of Functions.New York,Dover Public. (1945).

88a.-SPENCER,R.S. & R.E.DILLON, J.Colloid Sci. 4,241 (1949).

88b.-SPENCER,R.S.,J.Polymer Sci., 5,591 (1950).

89.- CROSS,M.M., European Polymer J., 2,229 (1966) .

90.- EYRING,H.,T.REE, &N.HIRAI, Proc.Natl.Sci.U.S.,44,1213 (1958).

91a.-PAO,Y.H.,J.Chem.Phys., 25,1294 (1956).

91b.-PAO,Y.H.,J.Appl.Phys., 28,591 (1957).

92.- GRAESSLEY,N.W., J.Chem.Phys., 43,2697 (1965).

93.- BERRY,G.C.,V.C.LONG & L.M.HOBBS, Polymer, 5,31 (1964).

94.- ZIMM,B.H. & W.H.STOCKMAYER,J.Chem.Phys., 17,1301 (1949).

95.- PORTER,R.S. & J.F.JOHNSON, Trans.Soc.Rheol., 6,107 (1962).

96.- TERAMOTO,A. & H.FUJITA, Makromol.Chem., 85,261 (1965)

97.- VIDOTTO,G. & A.J.KOVACS, (à paraître).
98.- READ,B.E., Polymer, 3,529 (1962).
99.- LOTZ,B. Thèse, Fac.des Sci. Strasbourg (1963).
100.- MARK,J.E. & P.J.FLORY, J.Am.Chem.Soc., 87,1415 (1965).

CORRECTIONS et ADDITIFS

Page:	ligne:	lire:
6	4	. d'une valeur critique de $\mathring{\gamma}$
tab.2a	(**)	représente la hauteur d'écrêtement
24	7	d'une valeur constante de σ ou de $\mathring{\gamma}$
36	éq.23	$E = R \left[\partial \ln \eta / \partial (T^{-1}) \right]_p$
41	11	des paramètres a et B
41	20	en encadrant la valeur optima de T_∞
43	15	Où (éq. 27)
44	dern.ligne	les variations de $(T_s - T)/\log r_s$
47	(**),1	àpropos de la figure 7
55	27	et a pour valeur $7{,}8.10^{-18}$ $cm^2 g^{-1}$. (54,55)
59	(*),2	à l'équation (49)
60	1 et 5	équation (49)
66	dern.ligne	les relations (55) et (56a)
69	10	l'invariance de $\bar{\alpha}_o$
tab.9	3ºcol.ligne10	37,3
83	16	la figure 25a
84	4 et 16	la figure 25a
90	éq.(79b)	$\mathring{\gamma}\eta_o = \mathring{\gamma}\eta/(\eta/\eta_o) = \sigma/\varphi_3(\sigma)$
97	21	$\eta/\eta_o > 0{,}75$
102	7	où Ei(-s)
102	éq. (95)	$\bar{\tau} = \tau_m \left[Ei(-s_o) - Ei(-s_o/e) \right]$
111	14	les variations de η
118	18	les valeurs de $(v - v_c)/v_c$

page:	ligne:	lire:
121	16	on trouve ainsi $a_c = -4,78$ (101) valeur qui est très voisine de celle du PS cf. éq.(38b).
121	21	on obtient ainsi $X_c = 3,7.10^{-15}$
128	éq.(I.5)	$\sigma_r(t) = \sigma_o \exp\left[-(t/\tau)C/(C+G)\right]$ et $\psi_r(t) = \left[\psi(t)\right]^{C/(C+G)}$

Liste des symboles

ajouter	a_T	facteur de translation (éq.72b)
lire	s	paramètre défini par le rapport σ/σ_e
	T_∞	paramètre de l'équation de VOGEL.....

Références bibliographiques

44.- MARVIN,R.S. et McKINNEY,J.E., ...

LISTE des TABLEAUX

Tableau:		page précédente
1	constantes des fils de torsion	15
2	paramètres des différents cônes	17
3	effet du dégagement de chaleur en cisaillement	25
4	masses moléculaires des fractions de PS	27
5	masses moléculaires des fractions de POE	31
6	paramètres de l'équation W.L.F. (PS 16200)	45
7	paramètres de l'équation de VOGEL, (PS)	45
8	paramètres de volume libre, (viscosité du PS)	45
9	paramètres de volume libre, (relaxation du PS)	45
10	paramètres de volume libre, (PS en peigne)	105
11	paramètres de volume libre, (PS en étoile)	112
12	paramètres de volume libre, (POE)	116

LISTE des FIGURES

Figure:		page précédente:
1	cisaillement entre cône et plan	7
2	schéma du microconsistomètre	12
3	système d'enregistrement adapté au microconsitomètre	13
4	courbe de mise en charge et de relaxation	19
5	effet de dégagement de chaleur en cisaillement	24
6	courbe de distribution du POE (POLYOX WSR 5LI)	30
7	$\log \eta_o$ en fonction de 1/T ; (PS linéaire)	35
8	$\log \eta_o$ en fonction de $(T-T_\infty)^{-1}$; (PS 16200)	41
9	détermination de la valeur optimum de T_∞ par itération ;(PS 16200)	42
10	représentation WLF; (PS 16200, T_s = 185,4ºC)	44
11	$\log \eta_o$ en fonction de $(T-T_\infty)^{-1}$ pour différentes valeurs de M, (PS).	47
12	$\log \eta_o$ en fonction de b/f pour différentes valeurs de M, (PS).	47
13	variations du facteur de structure a en fonction de log M;(PS).	49
14	$\log \eta_o$ en fonction de log M pour différents groupes de valeurs correspondantes de T, $T-T_\infty$ et f/b	51
15	variations de T_g^* et T_∞ en fonction de M; (PS)	59
16	b/f^* en fonction de log M	62
17	corrélation entre $\bar{\alpha}_f$ et $\bar{\alpha}$	64
18	variations de v_g et $v_{o,g}$ en fonction de 1/M	67
19	variations thermiques (calculées) de la viscosité pour le styrène monomère	71
20	σ / σ_o en fonction de log t;(PS 16200)	75
21	$\log(\sigma/\sigma_o)$ en fonction de t ; (PS 16200)	76
22	$\log(\sigma/\sigma_o)$ en fonction de t; (PS 125 000)	76

figure:		page précédente:
23	$\log \tau_m$ en fonction de $1/T$ pour différentes fractions de PS linéaire	77
24	$\log a_T$ en fonction de $T-T_g$ pour la viscosité et la relaxation du PS	80
25a	$\log \tau_m$ en fonction de log M pour différentes valeurs de T	83
25b	variations réduites de τ_m en fonction de $1/T$, $(T-T_\infty)^{-1}$ et b/f;(PS)	85
26	log G en fonction de log M	87
27	variations réduites de la viscosité non-newtonienne en fonction de $\dot{\gamma}$ (PS 125 000)	89
28	variations réduites de la viscosité non-newtonienne en fonction de σ (PS 125 000)	90
29	variations de l'écart non-newtonien en fonction de log σ pour différentes valeurs de M ; (PS)	92
30	représentation de η / η_o en échelle galtonienne en fonction de log σ pour différentes valeurs de M; (PS)	93
31	$\log \sigma_{1/2}$ et $\log \sigma_e$ en fonction de log M	95
32	relaxation non-linéaire (PS 1 200 000)	98
33	variations non-linéaires du temps de relaxation τ en fonction de log σ	99
34	représentation de τ / τ_m en échelle galtonienne en fonction de log σ pour différentes valeurs de M;(PS)	100
35	variations isothermes de η en fonction de la déformation $\dot{\gamma}t$ à gradient de vitesse constant pour le PS en peigne	108
36	variations réduites de la viscosité non-newtonienne en fonction de log σ ;(PS en peigne)	108
37	variations de l'écart non-newtonien η / η_o portées en coordonnées galtoniennes en fonction de log σ	110
38	variations de η en fonction de logσ;(PS en étoile)	111
39	variations réduites de η, en fonction de log σ	112
40	$\log \eta_o$ en fonction de $1/T$; (POE)	116
41	variations isothermes (T=130ºC) de la viscosité newtonienne en fonction de log M; (POE)	119

DEUXIEME THESE

INFLUENCE DES CONTRAINTES MECANIQUES SUR LA CRISTALLISATION DES POLYMERES VITREUX